

А.Ф. ЗАЦЕПИН
Е.А. БУНТОВ

ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА

Лабораторный практикум



Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
Физико-технологический институт
Кафедра Физические методы и приборы контроля качества

Зацепин А.Ф., Бунтов Е.А.

Физика твердого тела.
Лабораторный практикум

Учебно-методическое пособие
по дисциплинам «Физика твердого тела»,
«Физика конденсированного состояния»

для направлений:

200100 – Приборостроение,
210600 – Нанотехнология,
210100 – Электроника и нанoeлектроника,
221700 – Стандартизация и метрология

Екатеринбург 2013

УДК 539.2(076.5)
3-389

Б 64

Авторы-составители: А.Ф. Зацепин, Е.А. Бунтов

Рецензенты: кафедра физики УГЛТУ (зав. каф. проф. д-р физ.-
мат. наук М.П. Кащенко);

д-р физ.-мат. наук А.Б. Ринкевич (ИФМ УрО РАН).

3-389 Физика твердого тела. Лабораторный практикум / А.Ф. Зацепин, Е.А. Бунтов. Екатеринбург: ФГАОУ ВПО УрФУ, 2012. 123 с.

ISBN 978-5-7996-0835-4

Учебно-методическое пособие по курсам «Физика твердого тела» и «Физика конденсированного состояния» рассчитано на студентов направлений 200100 – Приборостроение, 221700 – Стандартизация и метрология, 210600 – Нанотехнология, 210100 – Электроника и микроэлектроника.

В пособии рассматриваются теоретические основы и практические аспекты экспериментальных методов исследования электронной и колебательной подсистем твердых тел, а также точечных дефектов кристаллической решетки. В каждом разделе приведено описание лабораторных работ. Пособие может быть рекомендовано для студентов кафедры ФМПК физико-технологического института УрФУ, а также для аспирантов и соискателей, специализирующихся в области физики конденсированных сред.

Библиогр.: 9 назв. Табл. 11. Рис. 41.

УДК 539.2(076.5)

ISBN 978-5-7996-0835-4

© ФГАОУ ВПО "Уральский федеральный университет", 2013

Содержание

Введение.....	5
СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ	
1. Дифрактометрическое определение параметров элементарной ячейки кристаллов.....	6
2. Моделирование фононного спектра и расчет физических свойств кристаллов.	18
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ	
3. Исследование свойств полупроводников и p-n перехода..	33
4. Исследование электрофизических свойств диэлектриков.	39
ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ ТВЕРДЫХ ТЕЛ	
5. ЭПР-спектроскопия парамагнитных дефектов.	51
6. Термолюминесцентная спектроскопия центров захвата носителей заряда.	73
АКТИВНЫЕ ДИЭЛЕКТРИКИ	
7. Фазовый переход в сегнетоэлектриках.	87
8. Пироэлектрический эффект в полярном диэлектрике.....	95
ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА	
9. Фотоэлектрический эффект и работа выхода электрона.	102

Введение

Развитие технологий, применяемых в современной технике, требует от специалистов знания физики конденсированного состояния вещества и, соответственно, понимания природы явлений в твердых телах. Твердое состояние представляет собой разновидность конденсированного, а знания о нем составляют основу современного материаловедения. Цель настоящего учебно-методического пособия - дать основные сведения, необходимые для углубленного изучения структуры и динамики кристаллической решетки, физических свойств полупроводников и диэлектриков, характеристик поверхности и поверхностных слоев твердых тел.

Настоящее пособие написано с учетом многолетнего опыта преподавания курса «Физика твердого тела» на физико-техническом факультете УрФУ и содержит сведения как экспериментального, так и теоретического характера. Работы, представленные в лабораторном практикуме, в целом позволяют индивидуализировать и дифференцировать учебный процесс, обеспечивают обратную связь с лекционной частью курса, стимулируют самоконтроль и самокоррекцию работы студентов, усиливают мотивацию обучения. В пособии рассматриваются практические аспекты экспериментальных методов изучения кристаллической структуры, моделирования колебательных состояний и спектроскопии точечных дефектов твердых тел. Материал лабораторного практикума изложен в объеме, необходимом и достаточном для эффективного получения навыков экспериментальной работы и усвоения теоретических основ по курсам «Физика конденсированного состояния» и «Физика твердого тела».

Учебно-методическое пособие может быть рекомендовано для студентов кафедры ФМПК физико-технологического института УрФУ, а также для аспирантов и соискателей, специализирующихся в области физики конденсированных сред.

1. Дифрактометрическое определение параметров элементарной ячейки кристаллов.

1.1. Теоретическая часть

Рентгенографический анализ является одним из прямых методов исследования кристаллических фаз и строения кристаллов. В настоящее время этот метод широко применяется как в научных исследованиях, так и на производстве для неразрушающего контроля качества различных материалов и технологических процессов их получения.

Методы рентгенографического и рентгеноструктурного анализа основаны на явлениях дифракции и интерференции рентгеновских лучей в кристаллах. Кристалл может служить дифракционной решеткой для рентгеновских лучей, так как расстояния между атомными плоскостями в кристаллах сравнимы с длинами волн рентгеновского излучения: $\lambda = 0,5 - 5 \text{ \AA}$; $d = 0,1 - 50 \text{ \AA}$.

На рис. 1.1 показаны важнейшие кристаллографические плоскости и межплоскостные расстояния в кубической решетке. *Межплоскостное расстояние* – это расстояние между плоскостями одного семейства параллельных плоскостей. Ориентация семейства плоскостей в кристалле задается индексами Миллера – $h \ k \ l$. Выделим в кубической решетке параллельные атомные плоскости, расстояние между которыми равно d (рис. 1.2). Если направить на эти плоскости пучок рентгеновских лучей с длиной волны λ под углом θ , то отражение происходит не только от поверхности, но и от нижележащих плоскостей, т.к. рентгеновские лучи проникают вглубь кристалла.

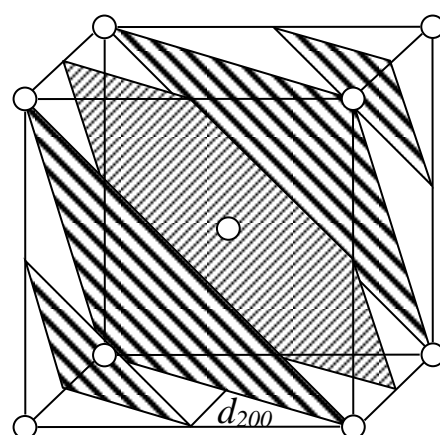
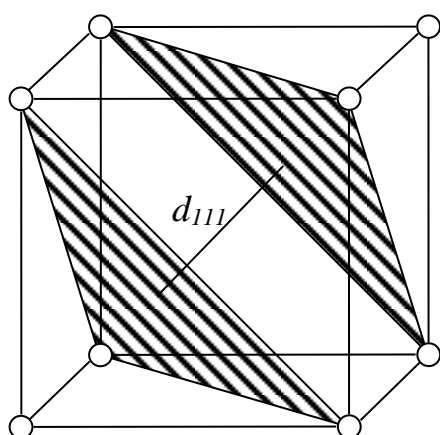
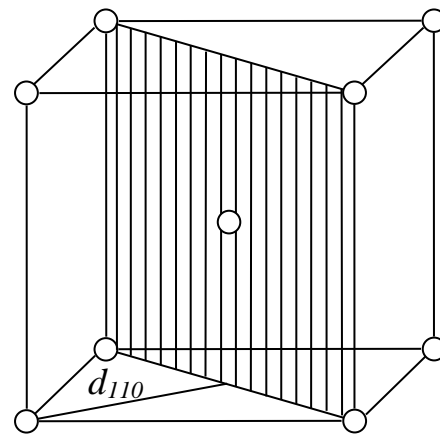
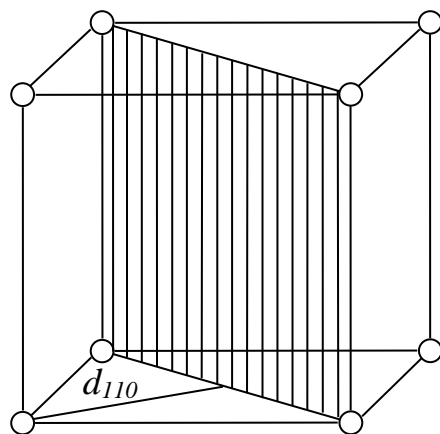
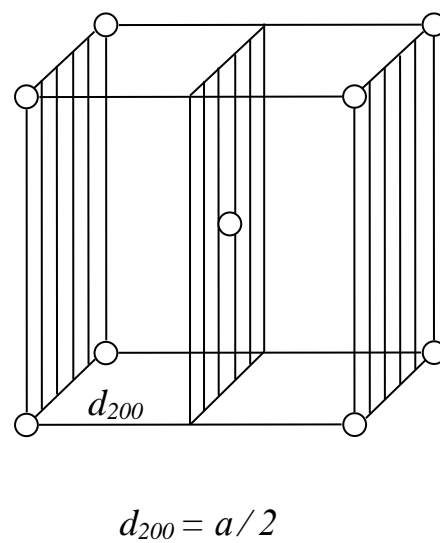
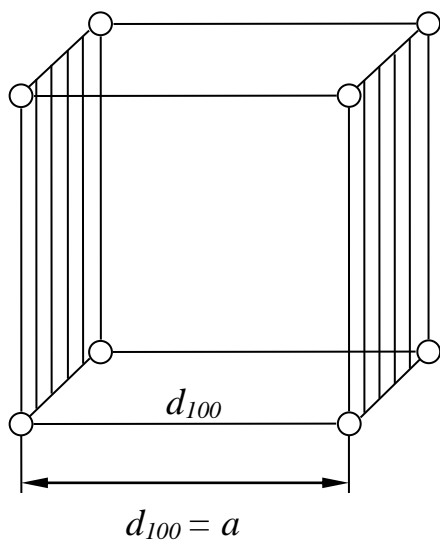


Рисунок 1.1 – Важнейшие кристаллографические плоскости и межплоскостные расстояния в кубической решетке

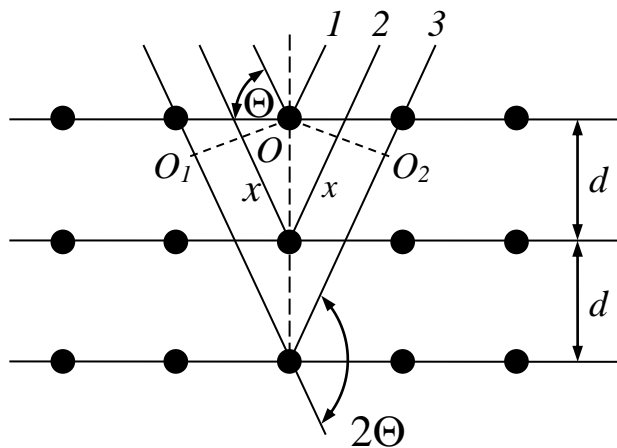


Рисунок 1.2 – Дифракция лучей на кристаллической решетке

Иначе говоря, дифракцию можно представить как отражение лучей от семейства полупрозрачных плоскостей с межплоскостным расстоянием d . Отрезки OO_1 и OO_2 представляют соответственно фронт падающих и отраженных лучей. У фронта отражения OO_2 происходит интерференция рентгеновских лучей и отраженный луч формируется в том случае, если все лучи совпадают по фазе, т.е. расстояние $2x$ (разность хода) должно быть равным целому числу длин волн:

$$2x = n\lambda \quad (1.1)$$

Здесь $n = 1, 2, 3 \dots$ – есть порядок отражения. Учитывая, что $x = d \cdot \sin \theta$, получаем:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda \quad (1.2)$$

Последнее уравнение представляет собой уравнение дифракции (уравнение Вульфа-Брэгга). В случае первого порядка отражения $n=1$ уравнение записывается в виде:

$$2d \cdot \sin \theta = \lambda \quad (1.3)$$

При использовании монохроматического рентгеновского излучения с длиной волны λ каждому семейству кристаллографических плоскостей соответствует свой угол отражения θ . Каждое кристаллическое соединение имеет индивидуальный набор рефлексов отражения от всех кристаллографических плоскостей.

Экспериментальные методы съемки рентгенограмм. Для получения рентгенограмм используются дифрактометры УРС-

50ИМ, ДРОН, ДРФ, а также фокусирующие камеры Дебая и Гинье. На приборах типа УРС, ДРОН, ДРФ регистрация линий отражения производится с записью их на диаграммной ленте самопишущего потенциометра. *Дифрактометры* представляют собой приборы для регистрации рентгеновской дифракционной картины с помощью счетчиков (Гейгера, пропорциональных, сцинтилляционных и полупроводниковых). Счетчик регистрирует в каждый момент времени интенсивность дифракции в узком интервале углов. В результате вся дифракционная картина регистрируется последовательно, а не одновременно, как в случае фотометода. Применение дифрактометров сокращает продолжительность исследования, повышает чувствительность и точность измерения, позволяет исключить фотографическую и денситометрическую обработку пленки. Для получения высококачественных рентгенограмм важно определить оптимальные условия съемки. Большое значение имеет выбор излучения (анода) и фильтров.

Рентгеновское излучение возникает в результате столкновения ускоренных электронов с материалом анода рентгеновской трубки. Если энергия электронов достаточно велика, то происходит выбивание электронов с внутренних оболочек атома. Если в атоме выбиты электроны с K -оболочки, то при переходе на K -оболочку электронов с L - и M -оболочек возникают K_α и K_β – линии характеристического спектра.

Для работы обычно используют наиболее интенсивное K_α – излучение, а K_β – излучение ослабляют специальными фильтрами. В качестве материала фильтра следует использовать вещество с порядковым номером на единицу меньше порядкового номера вещества анода. Кроме правильного выбора материала анода и фильтра большое значение имеет режим съемки: напряжение на трубке, анодный ток, скорость движения гониометра, интервал углов. Точность рентгенодифрактометрического анализа зависит от многих факторов: природы исследуемых кристаллов, используемой аппаратуры, материала анода, режима съемки и т.д.

Расшифровка рентгенограмм. Расшифровка рентгенограмм с целью определения структурных параметров образцов заключается в определении значений межплоскостных расстояний и сравнении их с литературными данными для предполагаемых соединений. На рис. 1.3 а,б представлены дифрактограммы корунда $\alpha - Al_2O_3$ (а) и

периклаза MgO (б). По оси абсцисс отложены значения углов 2θ . Расстояние между отдельными отсечками составляет $0,5^\circ$.

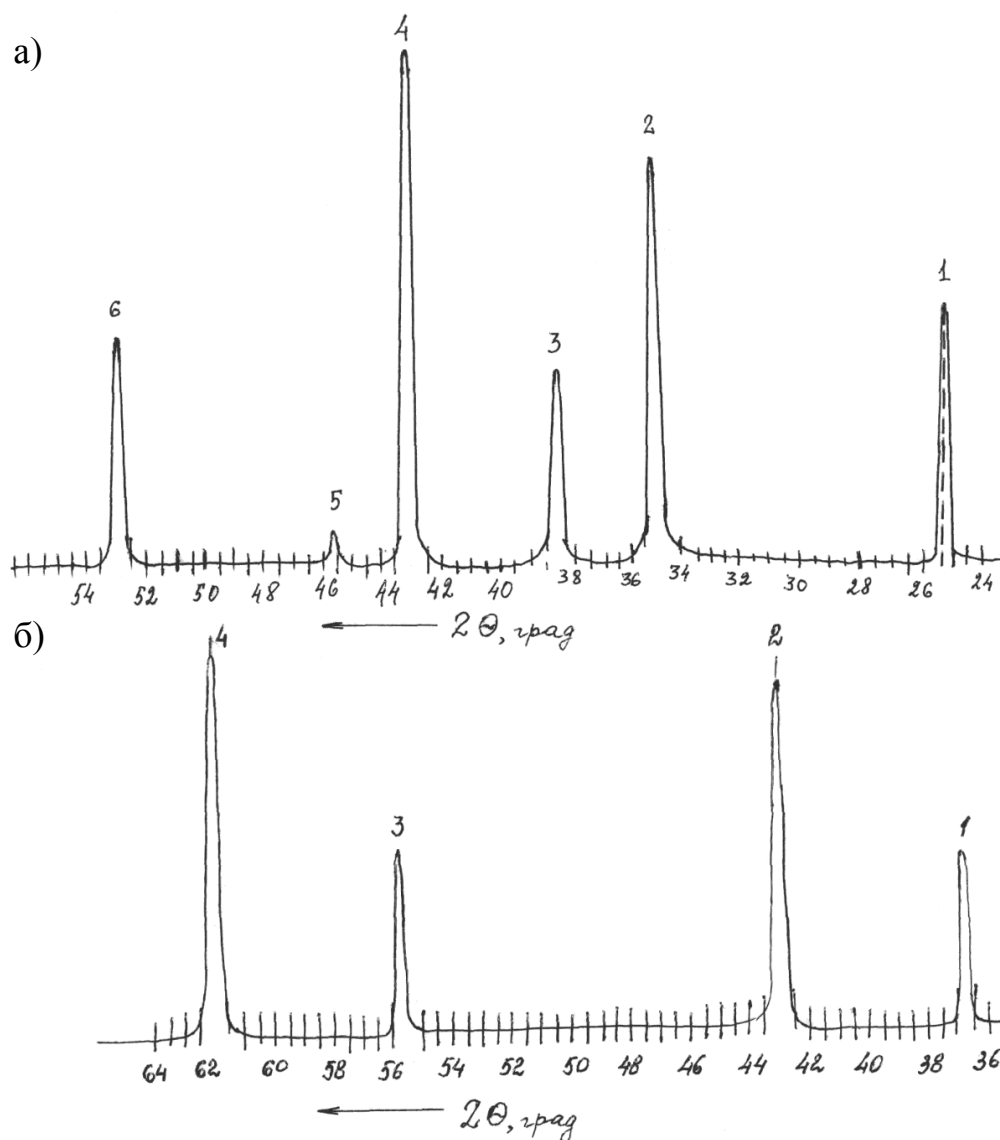


Рисунок 1.3 – Дифрактограммы корунда $\alpha-Al_2O_3$ (а) и периклаза MgO (б)

Рентгенограммы расшифровывают в следующем порядке:

1. Определяют положения рентгеновских линий в значениях 2θ . Для этого из точки максимума линии опускается перпендикуляр на ось абсцисс. Затем с помощью линейки измеряется расстояние до ближайшей отсечки. Зная расстояние между отсечками в мм., методом пропорций вычисляется положение линии в градусах. Например, 2θ для линии №1 на рентгенограмме $\alpha-Al_2O_3$ (рис 1.3 а), равно $25,4^\circ$.

2. Находят межплоскостное расстояние d . Его определяют по формуле Вульфа-Брэгга:

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1.4)$$

Для определения межплоскостных расстояний используются также специальные таблицы, в которых для каждого значения угла θ приведены значения угла межплоскостных расстояний для линий K_α и K_β .

3. Определяют интенсивности линий отражения. Высоту наиболее интенсивной линии принимают за 100 или за 10, относительные интенсивности остальных линий рассчитывают в процентах от нее.
4. Полученные значения межплоскостных расстояний $d_{\text{эксн}}$ и относительных интенсивностей $J_{\text{эксн}}$ сравнивают с имеющимися справочными данными $d_{\text{табл}}$ и $J_{\text{табл}}$, в результате чего определяют индексы конкретных дифракционных линий. Примеры расшифровки рентгенограмм, представленных на рис. 1.4, даны в приложении. Возможные отклонения d и J от табличных данных могут быть обусловлены не только ошибкой измерения, но и различным примесным составом, дефектностью решетки, морфологией кристаллов и т.д.

Определение параметров элементарной ячейки. Период кристаллической решетки, являясь важнейшей характеристикой вещества, зависит от температуры, содержания примесей, напряжений, возникающих при деформации. Измеряя с большой точностью периоды решетки при постоянной температуре, можно определить концентрацию примесей, измерить напряжение в материале. Сопоставляя периоды решетки одного кристалла при разных температурах, можно определить коэффициент термического расширения. Это имеет особую важность для сильно анизотропных кристаллов, расширение которых по разным кристаллографическим направлениям существенно различается. По величине периода решетки кристаллов, закаленных от высоких температур, можно оценить концентрацию вакансий при температуре нагрева. Приведенный перечень задач показывает, что прецизионное определение параметров решетки представляет важную область рентгеноструктурного анализа.

Если известны величины межплоскостных расстояний и индексы h k l отражающих плоскостей, то можно рассчитать параметры элементарной ячейки. В общем случае взаимосвязь между индексами и межплоскостными расстояниями зависит от типа симметрии.

Ромбическая сингония ($a \neq b \neq c$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.5)$$

Кубическая сингония ($a=b=c$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (1.6)$$

Тетрагональная сингония ($a=b$):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.7)$$

Гексагональная сингония:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (1.8)$$

Например, определим параметры элементарной ячейки a и c для α - Al_2O_3 , кристаллизующегося в гексагональной сингонии. Для определения a выберем плоскость (110) с $l=0$. Тогда формула (1.4) запишется в виде:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \quad (1.9)$$

Отсюда следует, что:

$$a = 2d \cdot \sqrt{\frac{h^2 + k^2 + hk}{3}} \quad (1.10)$$

Из таблицы 1 (см. Приложение 7.1) находим, что:

$$d_{110} = 2,35 \text{ \AA}; \quad h = 1, \quad k = 1$$

Подставляем в (1.6):

$$a = 2 \cdot 2,35 \cdot \sqrt{\frac{1+1+1}{3}} = 4,70 \text{ \AA}$$

Для определения параметра c выбираем плоскость (104) с $l \neq 0$

$$c = \frac{l}{\sqrt{\frac{1}{d^2} - \frac{4}{3} \cdot \frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2}}} \quad (1.11)$$

Из таблицы 1 (см. Приложение 7.1): $d_{104} = 2,55 \text{ \AA}; \quad (h = 1, k = 0, l = 4)$

$$c = \frac{4}{\sqrt{\frac{1}{(2,55)^2} - \frac{4}{3} \cdot \frac{1+0+0}{(4,70)^2}}} = 13,04 \text{ \AA}$$

Таким образом, находим, что параметры элементарной ячейки $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ имеют значения: $a = 4,70 \text{ \AA}, c = 13,04 \text{ \AA}$.

Индицирование дифрактограмм кубических кристаллов. Иногда бывает необходимо по известным параметрам решетки определить индексы $h \ k \ l$ плоскостей. Приведенные выше формулы (1 – 4) могут быть записаны иначе:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = Q_{hkl} = A \cdot h^2 + B \cdot k^2 + C \cdot l^2 \quad (1.12)$$

В случае кубической сингонии $Q_{hkl} = A \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$ и значения Q_{hkl} образуют ряд, соответствующий ряду $N = h^2 + k^2 + l^2$ (N -целые числа). Для *примитивной кубической ячейки* в принципе возможны любые значения $h \ k \ l$ и ряд Q_{hkl} записывается 1,2,3,4,5,6,8,9,10... (отсутствуют 7,15,23...). В *гранецентрированной ячейке* разрешены только линии с $(h+l)=2n; (k+l)=2n; (h+k)=2n$, что соответствует ряду 3,4,8,11,12,16,19... В случае *объемно-центрированной ячейки* ряд, образуемый Q_{hkl} , соответствует ряду $(h^2+k^2+l^2)/2$, т.к. разрешены линии с четной суммой индексов. Таким образом, при наличии на рентгенограмме достаточного числа линий эти ряды нетрудно различить.

В качестве примера проведем индигирование дифрактограмм MgO , который кристаллизуется в кубической сингонии ($a = 4,2 \text{ \AA}$):

$$h^2 + k^2 + l^2 = \frac{Q_{hkl}}{A} = \frac{1/d^2}{1/a^2} \quad (1.13)$$

1. $d = 2,43 \text{ \AA}$: $h^2 + k^2 + l^2 = \frac{1/(2,43)^2}{1/(4,20)^2} = 3$; $h = 1, k = 1, l = 1$. Плоскость (111).

2. $d = 2,10 \text{ \AA}$: $h^2 + k^2 + l^2 = \frac{1/(2,10)^2}{1/(4,20)^2} = 4$;

Из приведенных формул видно, что у кубических веществ величина $1/d^2$ не зависит от перестановки индексов $h k l$, поэтому наблюдаемая на дифрактограмме кубического кристалла линия с индексами $h k l$ является суммой линий, индексы которых отличаются порядком и знаками: $h k l, k l h, \bar{h} k l, l h k$ и т.д. Для линии с $d = 2,10 \text{ \AA}$ отражающими плоскостями могут быть плоскости (002), (020), (200).

3. $d = 1,49 \text{ \AA}$: $h^2 + k^2 + l^2 = \frac{1/(1,49)^2}{1/(4,20)^2} = 8$; Отражающая плоскость – (220).

Получаем, что значения $(h^2+k^2+l^2)$ образуют ряд 3,4,8 и т.д. Следовательно, кристаллическая структура MgO представляет собой кубическую гранецентрированную решетку.

1.2. Описание лабораторной установки

Рентгеновский дифрактометр общего назначения типа ДРОН может работать в комплексе с ЭВМ, используемой для управления и обработки экспериментальных данных. На рис. 1.4 приведена блок-схема дифрактометра ДРОН-2. Основной частью прибора является рентгеновская трубка и гониометрическое устройство с детектором излучения. Трубка и гониометр образуют жесткую систему. Держатель образцов и счетчик приводятся в движение синхронным электродвигателем. Регистрация рентгенограмм

осуществляется при помощи интенсиметра и самописца. Для лучшей синхронизации лентопротяжного устройства и вращения образца и счетчика на самописец подаются из гониометра сигналы-отметки через заданные угловые интервалы. Необходимая скорость вращения образца и счетчика устанавливается с помощью редуктора.

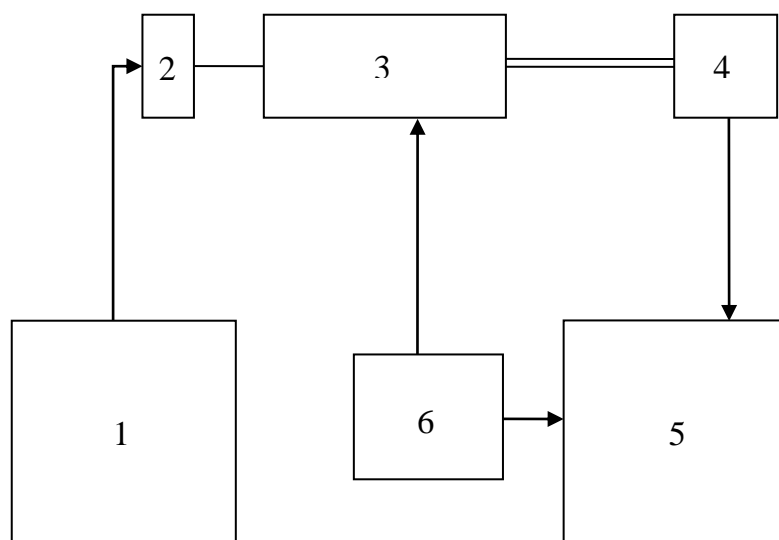


Рисунок 1.4 – Блок-схема дифрактометра ДРОН-2:

1 – высоковольтный блок питания; 2 – рентгеновская трубка; 3 – гониометр; 4 – детектор; 5 – измерительно-регистрирующее устройство; 6 – блок автоматического управления

1.3. Цель работы

1.3.1. Ознакомление с практическим использованием явления дифракции рентгеновских лучей для изучения структуры кристаллических веществ.

1.3.2. Экспериментальное определение параметров элементарной ячейки кристаллов на дифрактометре.

1.4. Порядок выполнения работы

1.4.1. Снять дифрактограммы исследуемых образцов.

1.4.2. Для двух дифракционных максимумов записать рентгенограммы на малой скорости.

1.4.3. Определить значения d и J для каждого изолированного максимума.

1.4.4. Сопоставить экспериментальные данные с табличными,

определить индексы $h k l$ (см. Приложение 7.1).

1.4.5. Определить точное положение центра тяжести дифракционных пиков, записанных на малой скорости (см. Приложение 7.2).

1.4.6. С использованием таблиц межплоскостных расстояний и измеренных центров тяжести дифракционных пиков определить соответствующие значения d .

1.4.7. Рассчитать по формулам (1.1) – (1.4) значения параметров элементарной ячейки. Сравнить результаты, полученные при обсчете двух выбранных дифракционных максимумов.

1.5. Методические указания

1.5.1. Установить исследуемый образец на держатель.

1.5.2. Включить водяное охлаждение рентгеновской трубки.

1.5.3. Включить рубильник на распределительном щите и тумблер «сеть» на дифрактометре.

1.5.4. После загорания индикатора «пуск» включить высокое напряжение (6 ступень, 35кВ)

1.5.5. Установить величину тока 18 мА на рентгеновской трубке (7 ступень).

1.5.6. Включить блок автоматического управления (БАУ).

1.5.7. Включить блок счетного устройства ЭВУ1-4

- 1.5.8. Записать рентгенограмму на большой скорости, для чего:
- установить счетчик скорости вращения на давление 4 град/мин
 - выставить отметчик углов на положение 1 град.
 - репер на шкале гониометра установить на 10 град.
 - открыть шторку щели рентгеновской трубки с помощью гибкого тросика
 - включить тумблер «диаграмма» на самописце и «пуск» на БАУ
 - записать рентгенограмму в интервале углов 10 – 60 град.
- 1.5.9. Выбрать на дифрактограмме изолированный дифракционный максимум и повторить его запись на малой скорости:
- скорость вращения $\frac{1}{4}$ град/мин, отметка углов через 0,1 град.,

– начало и конец записи линии осуществлять в интервале 2,5 – 3 град.

1.5.10. Выключение установки осуществить в обратном порядке – пункты 7-1

1.6. Вопросы и задания для самопроверки

1.6.1. Какие задачи можно решать с использованием измерений параметров кристаллической решетки?

1.6.2. Как вы понимаете термин «дифракционная картина»?

1.6.3. Почему в рентгенографии необходимо использовать монохроматическое рентгеновское излучение?

1.6.4. Каковы отличительные особенности метода рентгеновской дифрактометрии?

1.6.5. Дать определение межплоскостного расстояния и пояснить его взаимосвязь с параметрами элементарной ячейки.

2. Моделирование фононного спектра и расчет физических свойств кристаллов.

2.1. Цель работы

2.1.1. Ознакомление с физической моделью колебательных процессов и методикой расчета энергетического спектра фононов в твердых телах.

2.1.2. Расчет дисперсионных зависимостей для фононов в кристаллах с решеткой из одинаковых атомов.

2.1.3. Расчет дисперсионных зависимостей для фононов в кристаллах с двумя атомами в примитивной ячейке.

2.1.4. Расчет частот локальных колебаний и степени их локализации в одноатомных кристаллах с примесью.

2.1.5. Расчет макроскопических физических характеристик твердых тел на основе полученных дисперсионных зависимостей для фононов.

2.2. Описание лабораторного оборудования

Расчеты производятся по оригинальной программе "Phonon" на ПЭВМ.

2.3. Программа работы.

2.3.1. Провести расчет энергетического спектра фононов для одного из кристаллографических направлений одноатомных кристаллов (с ОЦК или ГЦК структурой) в приближении упругого взаимодействия только между ближайшими соседними атомами. Вычислить максимальное значение частоты колебаний атомов выбранного кристалла. Сравнить результаты расчета с известными из литературы экспериментальными данными.

2.3.2. Провести расчеты п.2.3.1 при моделировании упругих деформаций с изменением межатомных расстояний в кристаллах под влиянием внешних воздействий. Определить изменение размеров первой зоны Бриллюэна кристалла при таких деформациях.

2.3.3. Провести расчет энергетического спектра фононов для одного из кристаллографических направлений кристалла с двумя атомами разного сорта в примитивной ячейке (со структурой NaCl или CsCl) в приближении упругого взаимодействия только между ближайшими соседями. Вычислить максимальное значение частоты оптических колебаний и граничные значения зоны запрещенных частот. Сравнить результаты расчета с известными из литературы экспериментальными данными.

2.3.4. На основе полученных дисперсионных зависимостей $\omega(k)$ одноатомных кристаллов рассчитать зависимости групповой скорости распространения упругих колебаний $v(k)$ от волнового вектора в выбранном материале. Определить значение скорости звука v_0 кристаллах в предположении больших по сравнению с постоянной решетки длин волн колебаний. Рассчитать величины постоянных упругой жесткости C_{ij} для выбранных кристаллографических направлений. Рассчитанные значения v_0 и C_{ij} сравнить со справочными данными.

2.3.5. Задавая массу примесного атома M^* и постоянную взаимодействия между атомами, рассчитать частоту локального колебания. Сравнить с граничной частотой колебаний кристалла.

2.3.6. На основе полученных дисперсионных зависимостей $\omega(k)$ кристаллов с двумя атомами в примитивной ячейке рассчитать частотные зависимости диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ в инфракрасной области оптического спектра. Определить границы ω_T и ω_L запрещенной полосы частот распространения электромагнитного излучения в данной среде. Полученные значения сравнить со справочными данными.

2.4. Методические указания

2.4.1. Входными данными для расчета энергетического спектра фононов одноатомных кристаллов являются величины масс атомов M , силовых постоянных α и координат волнового вектора для выбранного кристаллографического направления. Значения M и α для различных кристаллов указаны в Приложении 6.1 (таблица 1). В качестве примера в Приложении 6.2 приведены экспериментальные дисперсионные зависимости частот колебаний

для ряда кристаллов.

2.4.2. Моделирование изменений фононного спектра при упругих деформациях кристаллов осуществляется путем изменения равновесной величины постоянной решетки a . При этом необходимо учесть, что изменения величины a не должны превышать пределы упругости материала, т.е. должны составлять не более 3-5% от равновесного значения.

2.4.3. Входными данными для расчета энергетического спектра фононов в кристалле с двумя атомами в примитивной ячейке являются величины атомных масс M_1 и M_2 , силовой постоянной a и координат волнового вектора для выбранного кристаллографического направления. Значения M_1 , M_2 , a различных кристаллов указаны в Приложении 6.1 (таблица 2). Расстояния между ближайшими одноатомными плоскостями могут быть рассчитаны с учетом значения постоянной решетки a как $\sqrt{3}a/2$ для кристаллов со структурой CsCl (направление $[111]$) и $a/2$ для кристаллов со структурой NaCl (направление $[100]$). Отметим, что среди приведенных соединений в Приложении 1 (табл.2) структурой CsCl обладают кристаллы CsCl, CsI, AgCl, AgBr и MgO.

2.4.4. Входными данными для определения зависимости групповой скорости распространения упругих колебаний $v(k)$ от волнового вектора являются результаты расчета $\omega(k)$ и значения постоянной решетки a . Величина скорости звука v_0 в кристаллах при длинах волн, много больших постоянной решетки, соответствует значению $v(k)$ в точке k , близкой к $k=0$. Постоянные упругой жесткости C_{ij} кристаллов в выбранных направлениях в континуальном приближении определяются по зависимости $\omega(k)$ в области $k \rightarrow 0$ с учетом значения плотности вещества ρ . Справочные данные значений v_0 и C_{ij} ряда кристаллов приведены в Приложении 6.3.

2.4.5. В качестве входных данных для расчета частот локальных колебаний используются масса атомов M , силовая постоянная a (п.4.4) и масса примесного атома M^* . Отметим, что для получения локальных колебаний масса M^* выбирается меньше, чем M .

2.4.6. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$ кристаллов с двумя атомами в примитивной ячейке рассчитывается исходя из полученной дисперсионной зависимости

$\omega(k)$ с учетом известных значений статической ϵ_0 и высокочастотной ϵ_∞ диэлектрической проницаемости материала. Запрещенная область частот электромагнитного излучения для данного кристалла соответствует отрицательной области значений диэлектрической проницаемости $\epsilon(\omega)$.

2.5. Контрольные вопросы

2.5.1. Что такое "Фонон"?

2.5.2. Каков вид зависимости частот фононов от волнового вектора в моделях:

- однородной структуры;
- одноатомной линейной цепочки;
- двухатомной линейной цепочки;
- трехмерной решетки из одинаковых атомов;
- трехмерной решетки с базисом?

2.5.3. Каков вид зависимости скорости переноса энергии фононами от волнового вектора? Как определить коэффициент упругости (модуль Юнга) кристалла на основе указанной зависимости?

2.5.4. В чем отличие акустических и оптических фононов? С чем связано существование запрещенной области частот колебаний в фононных спектрах кристаллов?

2.5.5. Что такое локальное (квазилокальное) колебание?

2.5.6. Как действует электромагнитное излучение инфракрасной области спектра на двухатомный ионный кристалл? Как зависит диэлектрическая проницаемость кристалла от частоты? Каков физический смысл существования области отрицательных значений диэлектрической проницаемости? Какие фононы называются продольными (поперечными)?

2.6. Пояснение к работе

2.6.1. Понятие о фононах.

Колебания связанных в кристаллической решетке атомов твердых тел могут быть представлены совокупностью независимых упругих волн с волновым вектором k и частотой $\omega(k)$, распространяющихся по объему кристалла. Это так называемые нормальные колебания решетки кристалла. С механической точки

зрения любое нормальное колебание представляет собой гармонический осциллятор с энергией:

$$W(k) = \hbar \omega(k) \left[n(k) + 1/2 \right], \quad n(k)=0,1,2,\dots, \quad (2.1)$$

который можно рассматривать как совокупность $n(k)$ квантов энергии $\hbar \omega(k)$ плюс энергия основного состояния $(1/2) \hbar \omega(k)$. Указанные кванты звуковой энергии (частицы звука), представляющие собой наименьшую порцию энергии возбуждения над основным уровнем, называются фононами. Таким образом, фононы являются квазичастицами с энергией $W = \hbar \omega(k)$ и импульсом $p = \hbar k$, соответствующим (в силу принципа корпускулярно-волнового дуализма) гармоническим волнам с частотой ω и волновым вектором k .

2.6.2. Фононы в одноатомных кристаллах.

Рассмотрим распространение упругих волн (движение фононов) в кристаллах, примитивная ячейка которых содержит один атом. К числу таких кристаллов относятся элементы со структурой объемноцентрированной (ОЦК) и гранецентрированной (ГЦК) кубической решетки, приведенные в Приложении 6.1 (таблица 1).

Наиболее простое математическое описание колебаний кубической решетки может быть дано для частных случаев распространения упругих волн вдоль направлений $[100]$, $[111]$ и $[110]$, когда колебание является чисто продольным, или чисто поперечным. При этом все атомы в атомных плоскостях смещаются как единое целое в направлении, параллельном вектору распространения колебания k (продольное колебание), или перпендикулярном ему (поперечное колебание) (Рис. 2.1).

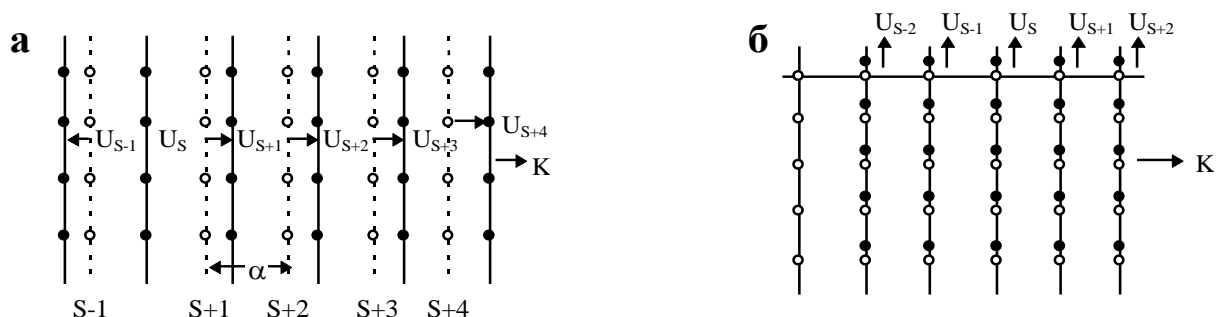


Рисунок 2.1 – Смещение атомных плоскостей при прохождении продольных (а) и поперечных (б) волн колебаний.

Упругая сила F_s , действующая на плоскость под номером "s" со стороны всех остальных плоскостей (s+p), в силу закона Гука будет пропорциональна изменению расстояния между плоскостями:

$$F_s = \sum_p \alpha_p (U_{s+p} - U_s), \quad (2.2)$$

где U_s , U_{s+p} - смещения плоскостей s и s+p из равновесных положений, α_p - силовая постоянная взаимодействия плоскостей s и s+p. Значение α_p зависит от расстояния между плоскостями и типа колебания (продольное, поперечное).

Уравнение движения атомов плоскости может быть записано в виде:

$$M \frac{d^2 U_s}{dt^2} = \sum_p \alpha_p (U_{s+p} - U_s), \quad (2.3)$$

где M-масса атома. Подставляя в уравнение движения решение в виде поперечной волны:

$$U_{s+p} = U \cdot e^{i(s+p)ak} \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.4)$$

где a - величина межплоскостного (межатомного) расстояния в выбранном кристаллографическом направлении, и проводя необходимые алгебраические преобразования, получаем дисперсионный закон:

$$\omega^2 = \frac{2}{M} \sum_p \alpha_p (1 - \cos(\pi ka)). \quad (2.5)$$

Полученное дисперсионное соотношение может быть упрощено, если учитывать взаимодействие только между ближайшими соседними плоскостями. В этом случае:

$$\omega^2 = \frac{2\alpha}{M} (1 - \cos(ka)) \quad (2.6)$$

или

$$\omega = \sqrt{\frac{4\alpha}{M}} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|, \quad (2.7)$$

где α - силовая постоянная взаимодействия ближайших соседних атомов в выбранном кристаллографическом направлении.

Зависимость $\omega(k)$ представляет собой периодическую функцию с периодом $2\pi/a$ (рис. 2.2). Область от $-\pi/a$ до π/a для волнового вектора k содержит все независимые значения функции $\omega(k)$ и называется первой зоной Бриллюэна. Любой вектор k' ,

лежащий вне первой зоны Бриллюэна, может быть описан эквивалентным волновым вектором k первой зоны с помощью простого соотношения:

$$k' = k + 2\pi n / a, \quad (2.8)$$

где n -целое число.

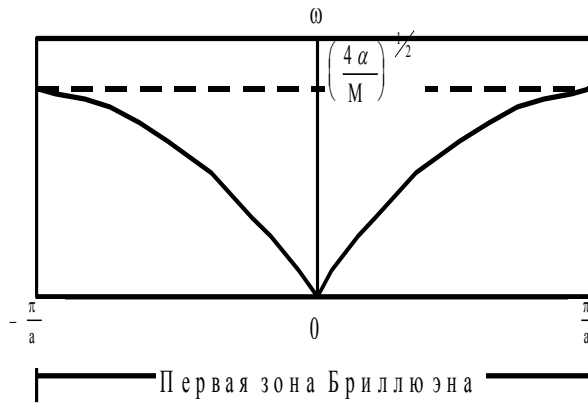


Рисунок 2.2 – Дисперсионная зависимость $\omega(k)$ частоты колебаний для одноатомной линейной решетки.

2.6.3. Скорость переноса энергии в одноатомной среде.

Скорость переноса энергии в среде описывается групповой скоростью v_g волнового пакета, задаваемой выражением:

$$V_g = \frac{d\omega}{dk}. \quad (2.9)$$

Подставляя выражение (2.7) в (2.9), получим:

$$V_g = \sqrt{\frac{\alpha a^2}{M}} \cos \frac{ka}{2}. \quad (2.10)$$

Скорость распространения колебаний в среде $V_g(k)$ зависит от волнового вектора колебания и представляет собой периодическую функцию с периодом $2\pi/a$ (рис. 2.3). На границах зоны Бриллюэна (при $k = \pm\pi/a$) значение $V_g = 0$. Этот факт означает отсутствие переноса энергии и соответствует образованию стоячих волн в кристалле при выполнении условия:

$$\lambda = \frac{2\pi}{k} = 2a, \quad (2.11)$$

где l - длина волны колебания.

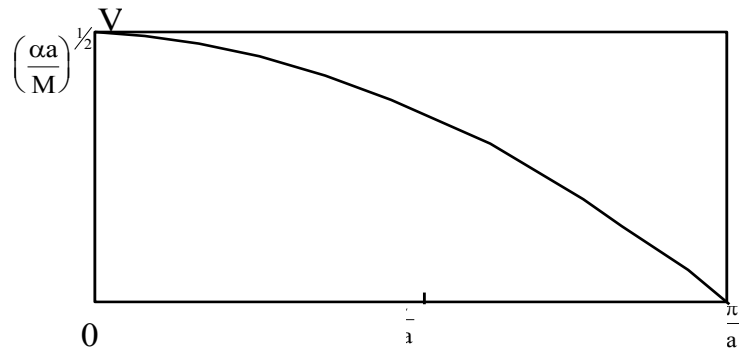


Рисунок 2.3 – Дисперсионная зависимость $v(k)$ скорости переноса энергии в твердом теле.

При $k = 0$ скорость V_g определяется как:

$$V_g = \sqrt{\frac{\alpha a^2}{M}}. \quad (2.12)$$

2.6.4. Расчет упругих модулей кристалла.

Расчет упругих постоянных кристаллов может быть выполнен на основе рассчитанных дисперсионных соотношений в континуальном приближении, позволяющим рассматривать систему дискретных атомов как непрерывную среду. Это справедливо для случая больших длин волн ($l \gg 2a$), что соответствует волновым векторам вблизи центра зоны Бриллюэна ($k = 0$). При этом частота ω линейно зависит от волнового вектора k , и справедливо соотношение:

$$\omega^2 = k^2 \frac{\text{упругая жесткость}}{\text{плотность}}, \quad (2.13)$$

или

$$V_g = \sqrt{\frac{\text{упругая жесткость}}{\text{плотность}}}, \quad (2.14)$$

Для кубических кристаллов выражение (2.14) имеет следующий вид в зависимости от направления распространения волны:

а) волны в направлении $[100]$

$$\begin{aligned}
 & \text{- поперечная } v_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}, \\
 & \text{- продольная } v_l = \sqrt{\frac{C_{11}}{\rho}};
 \end{aligned}
 \tag{2.15}$$

б) волны в направлении $[110]$

$$\begin{aligned}
 & \text{- поперечная } v_t = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12}}{2\rho}}, \\
 & \text{- продольная } v_l = \sqrt{\frac{C_{11} + C_{12} + C_{44}}{2\rho}}
 \end{aligned}
 \tag{2.16}$$

в) волны в направлении $[111]$

$$\begin{aligned}
 & \text{- поперечная } v_t = \sqrt{\frac{C_{11} - C_{12} + C_{44}}{\rho}}, \\
 & \text{- продольная } v_l = \sqrt{\frac{C_{11} + 2C_{12} + 4C_{44}}{\rho}},
 \end{aligned}
 \tag{2.17}$$

Здесь C_{ij} - компоненты тензора упругой жесткости кристалла. Отметим, что объемный модуль упругости кубических кристаллов определяется выражением:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}). \tag{2.18}$$

2.6.5. Фононы в кристаллах с двумя атомами в примитивной ячейке.

Запишем уравнения движения атомов двухатомных кристаллов при распространении волн колебаний в направлениях, перпендикулярных атомным плоскостям, состоящим из атомов одинакового сорта. Такими направлениями являются $[111]$ в структуре NaCl и $[100]$ в структуре CsCl (рис. 2.4). Для атомов с массами M_1 и M_2 в предположении взаимодействия только между ближайшими соседями с силовой постоянной a уравнения имеют вид:

$$M_1 \frac{d^2 U_{2n}}{dt^2} = \alpha (U_{2n+1} + U_{2n-1} + 2U_{2n}),$$
(2.19)

$$M_2 \frac{d^2 U_{2n+1}}{dt^2} = \alpha (U_{2n+2} + U_{2n} + 2U_{2n+1}),$$

где U_n - смещение атома n из положения равновесия.

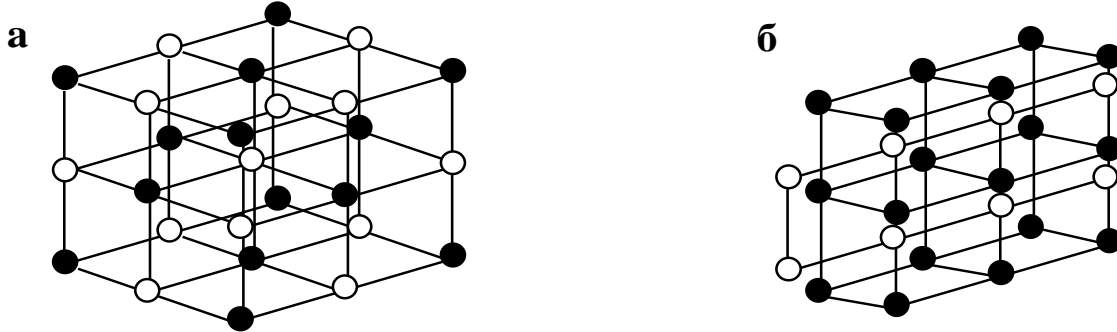


Рисунок 2.4 – Структура двухатомных кристаллов типа NaCl (а) и CsCl (б).

Подставляя в эти уравнения решения U_{2n} и U_{2n+1} в виде бегущих волн:

$$\begin{aligned} U_{2n} &= U_1 \exp[i(2nka - \omega t)] \\ U_{2n+1} &= U_2 \exp[i((2n+1)ka - \omega t)] \end{aligned}$$
(2.20)

где U_1 , U_2 - амплитуды колебаний атомов разного сорта, получаем следующее соотношение между частотой и волновым вектором колебаний:

$$\omega^2 = \alpha \frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \pm \alpha \sqrt{\left(\frac{M_1 + M_2}{M_1 M_2} \right)^2 - \frac{4}{M_1 M_2} \sin^2 ka}.$$
(2.21)

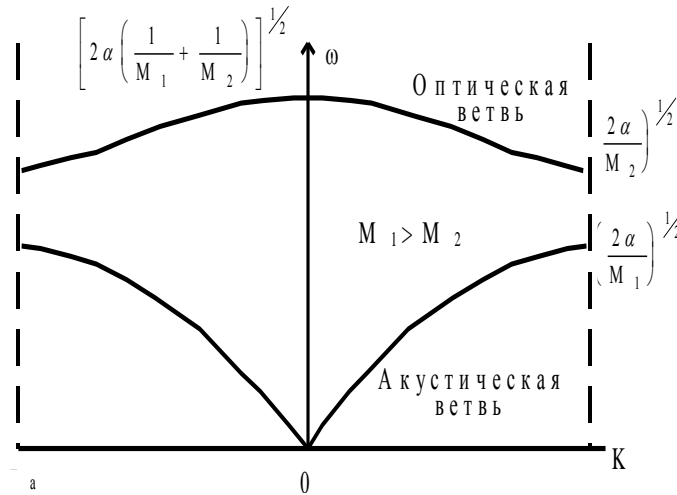


Рисунок 2.5 – Дисперсионная зависимость $\omega(k)$ частоты колебаний для двухатомной линейной решетки.

Как видно из соотношения (2.21), каждому значению волнового вектора k соответствует два значения $\omega(k)$, и, следовательно, две моды колебаний. Зависимость $\omega(k)$ (рис. 2.5) имеет две ветви, нижнюю из которых называют акустической, а верхнюю - оптической ветвью закона дисперсии.

При акустических колебаниях атомы двухатомной цепочки движутся синфазно, аналогично моноатомной цепочке. При оптических колебаниях атомы движутся в противофазе, а центр их масс в ячейке остается фиксированным (см. рис. 2.6) Очевидно, что если атомы M_1 и M_2 имеют противоположные заряды, то движение такого типа можно возбудить электрическим полем световой волны. По этой причине колебания указанного типа названы оптическими.

При $k = 0$, когда справедливо континуальное приближение, корни уравнения (2.21) имеют вид:

$$\omega = \sqrt{2\alpha \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right)} \quad (\text{оптическая ветвь}) \quad (2.22)$$

$$\omega = a \sqrt{\frac{2\alpha}{M_1 + M_2}} k \quad (\text{акустическая ветвь}) \quad (2.23)$$

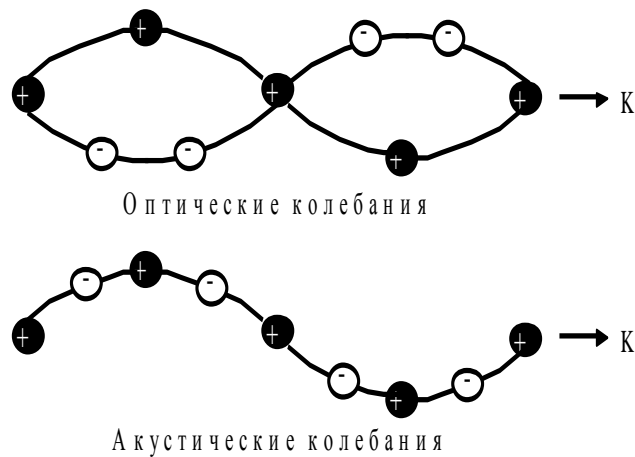


Рисунок 2.6 – Поперечные оптические и поперечные акустические колебания одинаковой длины волны в двухатомной линейной решетке.

При этом скорость распространения акустических колебаний в выбранном кристаллографическом направлении определяется:

$$V_L = a \sqrt{\frac{2\alpha}{M_1 + M_2}} \quad (2.24)$$

Групповая скорость оптических колебаний при $k = 0$ равна нулю $v_1=0$. Уравнения движения атомов (19) не имеют решений в диапазоне частот:

$$\sqrt{\frac{2\alpha}{M_1}} < \omega < \sqrt{\frac{2\alpha}{M_2}} \quad (2.25)$$

Этот факт означает существование запрещенной области частот колебаний для кристаллов, имеющих несколько атомов в примитивной ячейке.

2.6.6. Оптические свойства двухатомных кристаллов в инфракрасной области спектра.

Частоты поглощения оптического излучения в оптической части спектра колебаний двухатомных кристаллов лежат в инфракрасной области. При взаимодействии электромагнитного излучения указанной частоты с кристаллом имеет место смещение положительных ионов в противоположных направлениях и, следовательно, кристалл поляризуется. Зависимость диэлектрической проницаемости кристалла от частоты внешнего поля имеет вид:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon + \frac{\omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2} (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty), \quad (2.26)$$

где ε_0 , ε_∞ - статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости кристалла, соответственно;

$\omega_T = \frac{2\alpha}{\mu}$ (где $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2}$) - резонансная частота оптических колебаний атомов, соответствующая ионно-плазменной частоте.

График зависимости $\varepsilon(\omega)$ показан на рис. 2.7. Существует отрицательная область значений функции $\varepsilon(\omega)$, соответствующая частотному интервалу между полюсом ($\omega = \omega_T$) и нулем ($\omega = \omega_T \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} = \omega_L$) этой функции.

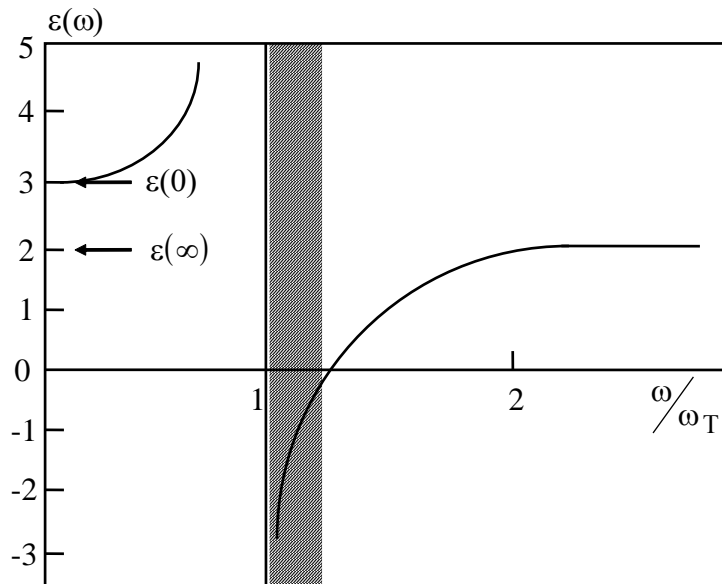


Рисунок 2.7 – Частотная зависимость $\varepsilon(\omega)$ диэлектрической проницаемости двухатомных кристаллов. Заштрихованная область соответствует запрещенному интервалу $\omega_T < \omega < \omega_L$ частот электромагнитных волн.

Этот факт означает существование запрещенной области частот инфракрасного излучения: падающие на кристалл волны с частотами $\omega_T < \omega < \omega_L$ будут отражаться. Частоты ω_T и ω_L определяют предельные энергии поперечных и продольных оптических фононов, соответственно.

2.6.7. Локализованные колебания.

Любой кристалл содержит различного рода дефекты, которые даже при небольших концентрациях могут изменять фононный спектр идеального кристалла. В общем случае деформация фононного спектра дефектом определяется массой примеси, величиной силового взаимодействия дефекта с окружающими атомами и положением в решетке. При этом в спектре частот колебаний кристалла могут появиться локальные или щелевые колебания, отсутствующие в идеальном кристалле. Дефектные колебания называются локальными, если их частота лежит выше частотного спектра кристалла и щелевыми, если их частота попадает в запрещенную полосу. Эти колебания пространственно локализованы.

Кроме того, существование дефекта в решетке кристалла может привести к появлению дополнительных максимумов в плотности фононных состояний. Эти дополнительные максимумы связывают с резонансными (квазилокальными) колебаниями. Они не локализованы в пространстве. Определение возмущающего воздействия дефекта в реальных кристаллах на их фононный спектр представляет сложную задачу.

Рассмотрим колебание примеси замещения массой M в однородной цепочке атомов с периодом a . Пусть примесный атом замещает атом в позиции n и $U_n = U_0$. Аналогично уравнению (2.3) запишем уравнения движения для примесного атома, которое с учетом взаимодействия только между ближайшими соседями имеет вид:

$$M^* \frac{d^2 U_0}{dt^2} = \alpha (U_1 + U_{-1} + 2U_0) \quad (2.27)$$

Для соседнего атома :

$$M \frac{d^2 U_1}{dt^2} = \alpha (U_2 + U_0 + 2U_1) \quad (2.28)$$

Решение представляем в экспоненциально затухающей форме:

$$U_n = U \cdot (-1)^n \cdot \exp(i\omega t - b|n|a). \quad (2.29)$$

Это решение при $M^* \rightarrow M$ совпадает с решением (2.4) для идеальной цепочки. ω^* - частота локального колебания. Подставляя решение (2.27) в уравнения (2.25) и (2.26) и исключая параметр b , находим значение частоты локального колебания:

$$\omega^{*2} = \frac{4\alpha M}{2MM^* - M^{*2}}. \quad (2.30)$$

При $M^* \ll M$, $\omega^{*2} = 2a/M^*$. Отметим, что в этом случае $\omega^* \gg \omega_{\max}$, где ω_{\max} - максимальная частота колебаний атомов цепочки.

Ширина области локализации локального колебания определяется множителем $\exp(-b|n|/a)$. Амплитуды высокочастотных колебаний убывают при удалении от примесного атома (при росте n) по закону:

$$U(n) \sim \left(\frac{2M - M^*}{M^*} \right)^{-|n|}. \quad (2.31)$$

Например, при $M^* = 0,5M$ амплитуда соседнего атома в 3 раза меньше амплитуды примесного атома, а следующего в 9 раз. Это говорит о том, что высокочастотное локальное колебание локализуется в очень малом объеме кристалла.

Отметим, что локальные колебания могут возникнуть в кристаллической решетке также в случае, когда масса примесного атома близка к массе атомов идеальной решетки, но силовые постоянные примесь - соседние атомы по какой-либо причине являются увеличенными.

Если $M^* \gg M$, то в кристаллической решетке могут возникнуть квазилокальные (резонансные) колебания. Таким образом, дефекты, в зависимости от своих параметров, могут приводить к деформации фононных спектров кристаллов в различных областях спектра и необходимо учитывать эти искажения при интерпретации физических процессов в кристаллах.

3. Исследование свойств полупроводников и р-п перехода.

3.1. Цель работы.

3.1.1. Ознакомиться с методами изучения электрических свойств кристаллических полупроводников.

3.1.2. Изучить свойства р-п перехода и принцип действия полупроводникового диода.

3.1.3. Выработать практические навыки эксплуатации электронно-измерительных приборов.

3.1.4. Освоить методы обработки экспериментальных данных.

3.2. Описание лабораторной установки.

Схема экспериментальной установки для исследования полупроводников представлена на рис. 3.1. Она содержит схему измерения сопротивления, схему для измерения температуры, состоящую из термопары и вольтметра для измерения термо-ЭДС ($\mathcal{E}_{ТЭДС}$) и схему для нагрева образца по заданной температуре, состоящую из печи и автотрансформатора ЛАТР для плавного изменения тока в печи.

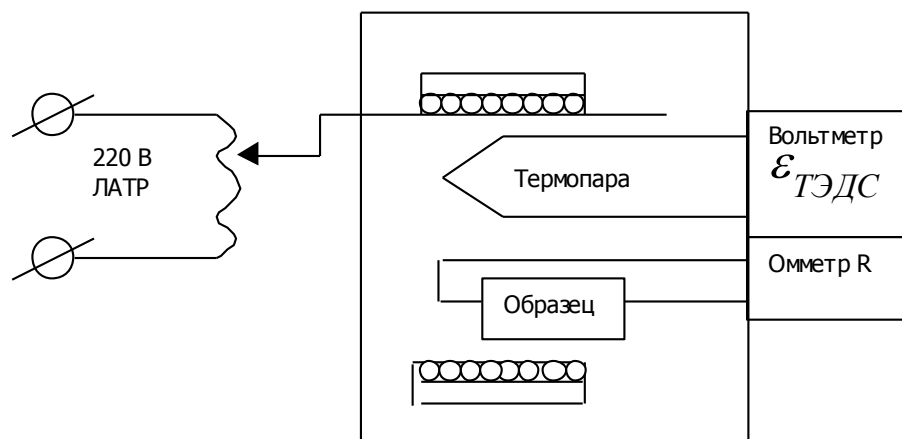


Рисунок 3.1 – Схема экспериментальной установки для исследования электросопротивления металлов и полупроводников.

Используемый в работе метод определения температуры образца основан на измерении термо-ЭДС, возникающей между двумя спаями разнородных металлов (А и В), которые находятся при различных температурах. Термо-ЭДС цепи, составленной из нескольких однородных различных проводников, является функцией только температуры спаев и не зависит от градиентов температуры вдоль проводников. С законом однородной цепи связано применение наиболее распространенной схемы измерения температуры термопары, при которой один из спаев (“свободные концы”) поддерживается при постоянной температуре, а другой спай находится при измеряемой температуре (рис. 3.2).

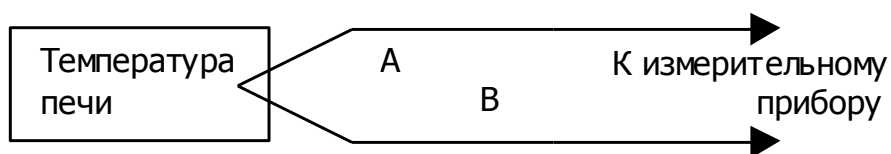


Рисунок 3.2 – Принципиальная схема термопары, используемой в работе для измерения температуры образца.

Зависимость термо-ЭДС от температуры в общем случае является нелинейной и зависящей от материалов проводов спая. Поэтому для каждого типа термопарных спаев предварительно производится градуировка зависимости термо-ЭДС от температуры. Обычно градуировочный график для данной термопары приводится при условии, что температура холодных концов равна нулю по Цельсию. Поэтому при измерениях необходимо учитывать истинную температуру холодных спаев равную комнатной температуре. Для правильного вычисления истинной температуры образца ($T_{обр}$) необходимо по графику (или по таблице) (рис. 3.3) определить значение ЭДС ε_k , соответствующее данной комнатной температуре, прибавить к нему измеренную термо-ЭДС ε и тогда полученное значение $\varepsilon = \varepsilon_k + \Delta\varepsilon$ с помощью графика или таблицы дает возможность определить истинную температуру образца.

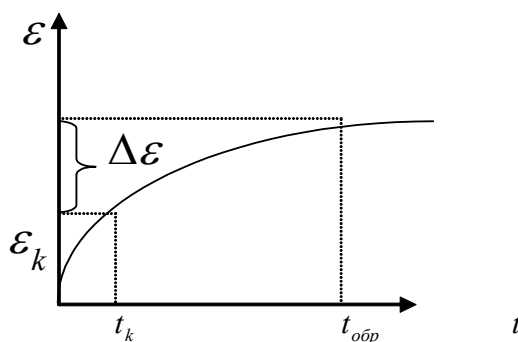


Рисунок 3.3 – Схематическое изображение зависимости термо-ЭДС, возникающей в термопаре, от температуры.

А вольтамперная характеристика р-п-перехода измеряется в данной работе с использованием испытателя маломощных транзисторов и диодов Л2-54, принципиальная электрическая схема которого показана на рис.1.4.

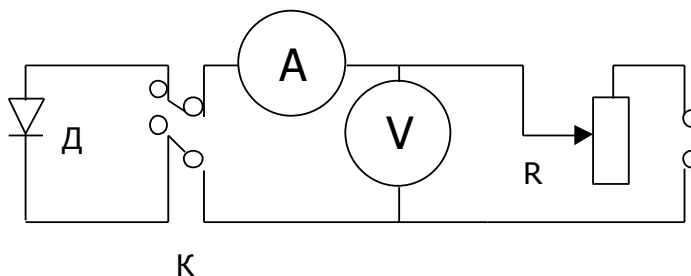


Рисунок 3.4 – Принципиальная электрическая схема экспериментальной установки для исследования вольтамперных характеристик полупроводниковых диодов.

С помощью переключателя К на полупроводниковый диод Д подается напряжение от источника питания в прямом и обратном направлениях (в зависимости от положения клемм ключа К). Подаваемое на диод напряжение изменяется потенциометром R и измеряется вольтметром V. Ток через диод измеряется амперметром А.

3.3. Программа работы.

3.1. Экспериментальная часть.

3.3.1. Измерить электросопротивление полупроводника и металла в зависимости от температуры.

3.3.2. Снять вольтамперные характеристики германиевого и кремниевого полупроводниковых диодов при комнатной температуре и зависимость обратного тока диодов от температуры при постоянном значении обратного напряжения $V_{обр}$.

3.3.3. Расчетная часть.

3.3.4. Определить значение ширины запрещенной зоны металла и полупроводника.

3.3.5. По значению ширины запрещенной зоны определить какой образец является металлом, а какой – полупроводником.

3.4. Методические указания.

3.4.1. Измерение термосопротивления полупроводника и металла.

3.4.2. Соберите схему (рис. 3.1) и включите ЛАТР в сеть, установив напряжение нагрузки $\sim 60V$. Для определения значения термо-ЭДС установите переключатель рода измерений (П1) в положение “ \cup ”, переключатель диапазонов (П2) – в положение “10 mV”.

3.4.3. Используя градуировочный график для термопары, установите значение $\Delta\mathcal{E}$, соответствующие $25^{\circ}C$ и проведите измерение электросопротивления образца, установив “П1” в положение “Р”, а “П2” – $1000\ \Omega$.

3.4.4. В процессе нагревания печи проведите последовательное измерение электросопротивления при двадцати значениях термо-ЭДС $\Delta\mathcal{E}$, соответствующий диапазону $25 - 125^{\circ}C$.

3.4.5. Перевести ручку переключателя трансформатора в положение 0 и отключить трансформатор от сети.

3.4.6. Результаты измерений занести в таблицу 3.1.

Таблица 3.1 – Полученные данные

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\Delta\varepsilon, mV$										
$T, ^\circ C$										
$R_{п/п},$ кОм										
$R_{ме},$ кОм										

3.5. Контрольные вопросы.

3.5.1. В чем состоит принципиальное различие между металлами и полупроводниками?

3.5.2. Основные положения классической теории электропроводности металлов.

3.5.3. Физический смысл энергии активации проводимости полупроводников.

3.5.4. Модельные представления о проводимости полупроводников. Понятие дырки.

3.5.5. Объясните принцип использования термопар для измерения температуры.

3.6. Пояснение к работе.

3.6.1. Представления о проводимости полупроводников. Понятие дырки.

Основные модельные представления о полупроводниках сводятся к следующему:

1. К полупроводникам относятся вещества, проводимость которых в сильной степени зависит от состава, структуры кристалла и внешних условий. Проводимость полупроводников возрастает при сообщении им Энергии нагревом, освещением, облучением, она зависит от давления, внешних электрических и магнитных полей. В обычных условиях удельная электрическая проводимость полупроводников лежит в интервале от 10^{-8} до 10^{-6} сим m^{-1} .

2. В полупроводниках существует два типа проводимости: носителями зарядов являются электроны или свободные дырки.

Дырочная проводимость есть проводимость, создаваемая движением связанных электронов по связям.

3. В чистом полупроводнике число дырок равно числу электронов, такой полупроводник называется собственным. Примесь, поставляющую свободные электроны, называют донорной; примесь поставляющую свободные дырки, называют акцепторной.

3.6.2. Температурная зависимость электросопротивления полупроводника и определение E_g .

В теории твердого тела связь концентраций электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне задается выражением

$$n_s \cdot n_d = n^2 = c^2 \cdot \exp \left[\frac{-(E_c - E_g)}{kT} \right], \quad (3.1)$$

где $E_c - E_g = \Delta E$, $\Delta E = E_g$

Удельная электропроводность связана с концентрацией и подвижностью носителей следующим образом:

$$\sigma = |e| \cdot (n_s \mu_s + n_d \cdot \mu_d) \quad (3.2)$$

Подставляя в (3.2) $n_s = n_d$ из (3.1), получим:

$$\sigma = |e| \cdot (n_s \mu_s + n_d \cdot \mu_d) \cdot \exp \left(\frac{-E_g}{2kT} \right) = A \cdot \exp \left(\frac{-E_g}{2kT} \right) \quad (3.3)$$

Измеряя удельную проводимость как функцию температуры и, изобразив ее в виде

$$\ln \sigma = f \left(\frac{1}{T} \right) \quad (3.4)$$

можно увидеть, что график должен иметь вид прямой линии с наклоном $\frac{E_g}{2kT}$. Наклон прямой (3.4) позволяет, таким образом, определить ширину запрещенной зоны E_g .

4. Измерение электрофизических свойств диэлектриков.

4.1. Цель работы

4.1.1. Ознакомиться с диэлектрическими свойствами материалов и методами их измерения.

4.1.2. Приобрести практические навыки расчета диэлектрической проницаемости и оценка ее погрешности на ЭВМ.

4.2. Описание лабораторной установки

Измерение емкости высокочастотных диэлектриков может производиться на измерителе емкости и индуктивности. Частота при измерении емкостей на этих приборах составляет ~ 15 МГц.

Ниже следует описание принципиальной схемы устройства для измерения емкостей. Прибор работает по принципу резонансного метода измерений с индикацией момента резонанса по нулевым биениям. В приборе имеется два высокочастотных генератора, собранных по одинаковой схеме (рис. 4.1). В колебательный контур одного прибора включен образцовый конденсатор переменной емкости на 1000 пФ ($C_{обр}$). В контур второго генератора параллельно с контурной емкостью (C_0) включается измеряемая емкость (C_x).

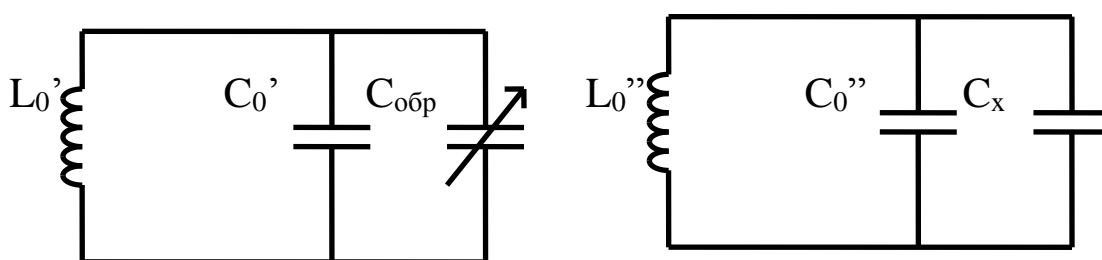


Рисунок 4.1 – Схемы высокочастотных контуров генераторов:

L_0' , L_0'' - контурные индуктивности;
 C_x - измеряемая емкость
 C_0' - суммарная емкость 1-го контура;
 C_0'' - суммарная емкость 2-го контура;

Колебания высокой частоты обоих генераторов через буферные усилители поступают на смеситель. Со смесителя колебания разностной частоты подаются через фильтр низких частот на усилитель низкой частоты, параллельно анодной нагрузке которого включен индикатор настройки на нулевые биения. При отсутствии измеряемой емкости “ C_x ” генераторы настраиваются на одинаковую частоту (по нулевым биениям).

$$C'_0 L'_0 = C''_0 L''_0 \quad (4.1)$$

Измеряемая емкость после настройки на нулевые биения подключается параллельно контуру к зажимам “ C_x ”. Возникающая при этом относительная расстройка частот компенсируется отсчетными конденсаторами 1-го контура $C_{обр}$ до восстановления равенства частот (по нулевым биениям на выходе прибора). При условии равенства контурных индуктивностей измеряемая емкость будет равна отсчетной емкости.

4.3. Программа работы

Измерение емкости диэлектриков производится в следующем порядке.

4.3.1. Прибор посредством кабеля, находящемся на задней панели, подключается к электрической сети питания.

4.3.2. Тумблер ставится в положение “вкл” при этом должна загореться индикаторная лампа 1 прибора. Прогрев прибора производится в течении 20-30 минут.

4.3.3. Переключатель “множитель К” ставится в положение “С”.

4.3.4. Шкалы всех отсчетных конденсаторов C_2 , C_3 и переключатель C_1 устанавливаются на нулевые значения.

4.3.5. Ручкой “начальная установка” настраивается прибор на нулевые биения. Вращением ручки добиваются узкой линии на индикаторной лампе, при этом регистрируется исчезновение звуковых колебаний в наушниках телефона.

4.3.6. Подключают измерительную емкость к клеммам.

4.3.7. Производят вторичную настройку прибора на нулевые биения, пользуясь ручкой “отсчета емкости до 10 пФ” при измерении малых емкостей или ручкой “отсчета емкости до 1000 пФ” или одновременно переключателем “отсчета емкости до 4000 пФ” и ручкой “отсчет емкости до 1000 пФ” при измерении больших емкостей. Результаты емкости образцов занести в таблицу.

4.3.8. С помощью штангенциркуля измерить диаметр и толщину образцов. Результаты измерения геометрических размеров образцов занести в таблицу.

4.4. Методические указания

4.4.1. Измерения емкости и геометрических размеров каждого образца производить не менее 5 раз.

4.4.2. Для каждого образца определить среднее арифметическое емкости, диаметра, толщины.

4.4.3. Рассчитать диэлектрическую проницаемость.

$$\epsilon = \frac{C \times d}{\epsilon_0 \times S} \quad \epsilon = \frac{C \cdot d}{\epsilon_0 \cdot S}, \quad (4.2)$$

где C – емкость конденсатора;

d – толщина образца;

S – площадь образца.

4.4.4. Провести оценку погрешности определения диэлектрической проницаемости

$$\sigma = \sqrt{\left(\frac{\partial \epsilon}{\partial C_x}\right)_{\bar{C}_x}^2 \cdot \sigma_{C_x}^2 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial b}\right)_{\bar{b}}^2 \cdot \sigma_b^2 + \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial d}\right)_{\bar{d}}^2 \cdot \sigma_d^2}, \quad (4.3)$$

где σ – среднее квадратичное отклонение диэлектрической проницаемости от среднего арифметического.

$$\sigma_x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - x)^2}{n(n-1)} \quad (4.4)$$

Где x – C_x, b, d ; n – число измерений.

Погрешность результата измерения $\Delta = \pm t_p \cdot \sigma$.

где $t_p = 2,776$ - коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $P=0.95$ (для $n=5$).

Результат записывается в виде : $\varepsilon = \bar{\varepsilon} \pm \Delta ; P=0.95$.

4.5. Контрольные вопросы

4.5.1. Назовите основные виды поляризации.

4.5.2. Дайте краткую характеристику каждого вида поляризации.

4.5.3. Перечислите виды диэлектрических потерь и охарактеризуйте каждый вид.

4.5.4. Дайте определение времени релаксации.

4.5.5. Приведите типичную зависимость компонент комплексной диэлектрической проницаемости от частоты.

4.6. Пояснения к работе

Диэлектриком называется вещество с шириной запрещенной зоны E_g 3~5 эВ. Основным электрическим свойством диэлектрика является способность поляризоваться под воздействием электрического поля. Упругая связь зарядов в атомах и молекулах диэлектриков определяет механизм электрического смещения и поляризации под воздействием электрического поля.

Поляризуемость диэлектриков зависит не только от температуры и химического состава вещества, а также от частоты и напряженности приложенного электрического поля.

4.6.1. Поляризация диэлектриков.

Поляризация диэлектриков есть процесс смещения и упрочнения заряда в диэлектрике под воздействием внешнего электрического поля.

Состояние вещества при электрической поляризации характеризуется тем, что электрический момент некоторого объема этого вещества имеет значение отличное от нуля. Этот процесс зависит от поляризуемости частиц диэлектрика, которая определяется как величина поляризации атома, молекулы или иона. Можно перечислить основные виды поляризации:

1 - электронная;

2 - ионная;

- 3 - ионно-релаксационная;
- 4 - дипольно-релаксационная;
- 5 - электронно-релаксационная;
- 6 - упруго-дипольная;
- 7 - поляризация ядерного смещения;
- 8 - структурная, междуслоевая;
- 9 - спонтанная;
- 10 - остаточная

4.6.2. Электронная поляризация

Представляет собой упругое смещение и деформацию электронных оболочек атомов и ионов. Этот вид поляризации не зависит от температуры, так как представляет собой внутри атомный процесс и время его совершения $\sim 10^{-14}$ с. Ввиду малой инерционности электронная поляризация не зависит от частоты приложенного переменного электрического поля вплоть до сверхвысоких частот.

Расчет электронной поляризованности (вектора поляризации) можно производить по уравнению Клаузиуса-Мосотти, которое устанавливает соотношение между поляризованностью, поляризуемостью и диэлектрической проницаемостью:

$$D = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \cdot n_0 \cdot \alpha_{\varepsilon} \cdot \frac{M}{d} = \frac{4}{3} \pi \cdot N_A \cdot \alpha_{\varepsilon}, \quad (4.5)$$

где ε - диэлектрическая проницаемость;
 n_0 - количество молекул, ионов в 1 см^3 ;
 α_{ε} - электрическая поляризуемость;
 N_A - число Авогадро;
 M - молекулярная масса;
 d - плотность, г/см^3 .

В общем случае для анизотропного диэлектрика проницаемость представляет собой симметричный тензор второго ранга $P_{\alpha\beta}$.

Поскольку электронная поляризация устанавливается мгновенно при включении напряжения и также мгновенно исчезает при выключении, то вся энергия, затраченная на зарядку емкости, которую образует диэлектрик, возвращается обратно в цепь при ее разрядке.

4.6.3. Ионная поляризация

Характерна для ионно-кристаллических диэлектриков и обуславливается смещением упруго-связанных ионов. Как и электронная, этот вид поляризации относится к мгновенным ($\tau \sim 10^{-13}$ с) и не зависит от частоты вплоть до частот инфракрасных колебаний.

4.6.4. Ионно-релаксационная поляризация

Эта поляризация связана с преимущественным переброном электронов в направлении действия внешнего электрического поля. Такие ионы в тепловом движении могут перемещаться на расстояния, значительно превышающие упругие смещения, но, в отличие от электропроводности, этот процесс имеет не сквозной, а локальный характер. Локальные тепловые перемещения слабо связанных ионов при наличии поля создают асимметрию распределения электрических зарядов в диэлектрике и, следовательно, создают электрический момент в единице объема. Поляризация этого типа имеет замедленный характер и при высоких температурах не происходит.

4.6.5. Дипольно-релаксационная поляризация

Определяется поворотом и ориентацией диполя в направлении поля и связана с тепловым движением частиц. Дипольные молекулы, находящиеся в хаотическом тепловом движении, ориентируются в направлении действующего электрического поля, создавая эффект поляризации диэлектрика. При снятии внешнего электрического поля поляризация нарушается тепловым движением молекул. Диполи приобретают разнообразное положение в пространстве, и эффект полярного их расположения исчезает. Время установления и исчезновения поляризации определяется временем релаксации ($\tau \sim 10^{-10} \div 10^{-2}$ с). С ростом температуры этот вид поляризации увеличивается, достигает определенного максимума, а затем падает из-за сильного возрастания движения молекул.

4.6.6. Электронно-релаксационная поляризация

Обусловлена ограниченным перемещением термически возбужденных электронов. Этот вид поляризации характерен для диэлектриков с преимущественно электронной проводимостью.

4.6.7. Упруго-дипольная поляризация

Характерна для некоторых кристаллов, у которых дипольные моменты закреплены и только ограниченно поворачиваются на небольшой угол. Таким образом этот вид поляризации имеет небольшую величину.

4.6.8. Поляризация ядерного смещения

Возникает за счет смещения ядер в атомах и молекулах под действием электрического поля. Этот вид поляризации относится к мгновенным ($\tau \sim 10^{-13}$ с) и не зависит от частоты наложенного электрического поля и температуры, проявляя в этом сходство с электронной поляризацией.

4.6.9. Структурная поляризация

Обусловлена наличием слоев с различной проводимостью, образованием объемных зарядов, особенно при высоких градиентах поля (высоковольтная поляризация). Этот процесс наблюдается в твердых диэлектриках слоистой или другой неоднородной структуры. Структурная поляризация - поляризация замедленного типа.

4.6.10. Спонтанная поляризация

Это поляризация диэлектрика, возникающая при отсутствии внешнего электрического поля. Она характеризуется ярко выраженным максимумом при определенной температуре. Спонтанная поляризация характерна для кристаллических диэлектриков, имеющих домены с легко поляризующимися и длительно сохраняющими поляризованность кристаллическими системами, сильно зависящими от температуры вплоть до точки Кюри.

4.6.11. Остаточная поляризация

Характеризуется длительным сохранением поляризованного состояния в диэлектрике после снятия внешнего электрического поля. Диэлектрики этого типа, называемые электретами, подобно постоянным магнитам способны создавать электрическое поле в окружающей среде в отсутствии внешнего поля.

4.6.12. Диэлектрические потери и их виды.

Диэлектрическими потерями называют мощность, рассеиваемую в диэлектрике под воздействием на него электрического поля.

Если расчет производят для единицы объема, то говорят об удельных электрических потерях.

В переменном поле потери больше, чем в постоянном. В первом случае они определяются как поляризационными токами, так и токами сквозной проводимости, во втором - лишь последними.

Диэлектрические потери по их особенностям и физической природе можно разделить на 4 вида:

- Диэлектрические потери, обусловленные поляризацией;
- Диэлектрические потери сквозной электропроводности;
- Ионизационные диэлектрические потери;
- Диэлектрические потери, обусловленные неоднородностью структуры;

4.6.13. Диэлектрические потери, обусловленные поляризацией

Особенно отчетливо наблюдаются в веществах, обладающих релаксационной поляризацией: в диэлектриках дипольной структуры, в диэлектриках ионной структуры с неплотной упаковкой ионов.

Релаксационные диэлектрические потери вызываются нарушением теплового движения частиц под воздействием внешнего электрического поля, что приводит к рассеянию энергии и нагреву диэлектрика.

В температурной зависимости релаксационных диэлектрических потерь наблюдается максимум при некоторой температуре, характерной для данного вещества, при этой температуре время релаксации частиц диэлектрика примерно совпадает с периодом изменения приложенного напряжения. Если температура такова, что время релаксации значительно больше полупериода изменения приложенного напряжения, то тепловое движение частиц будет менее интенсивным, а потери уменьшатся. При некоторой температуре время релаксации частиц значительно меньше полупериода изменения приложенного напряжения, в этом случае интенсивность теплового движения будет больше, связь между частицами уменьшается, и в результате потери снизятся.

4.6.14. Диэлектрические потери, обусловленные сквозной электропроводностью.

Обнаруживаются в диэлектриках, имеющих заметную объемную или поверхностную электропроводность.

Диэлектрические потери этого вида зависят от частоты электрического поля и увеличиваются с частотой по гиперболическому закону. Температурная зависимость диэлектрических потерь, определяемых электропроводностью, описывается выражением:

$$P_T = A_T \exp\left(\frac{-b}{T}\right), \quad (4.6)$$

где A_T , b - постоянные материала.

4.6.15. Ионизационные диэлектрические потери.

Этот вид потерь проявляется в неоднородных электрических полях при напряжениях больших начала ионизации данного газа. Ионизационные потери описываются выражением:

$$P_H = A_1 f (v - v_0)^3, \quad (4.7)$$

где A_1 - постоянный коэффициент для данного диэлектрика ;

f - частота наложенного электрического поля, Гц ;

v - приложенное напряжение, В ;

v_0 - напряжение, соответствующее началу ионизации.

Естественно, что выражение (4.7) справедливо при $v > v_0$.

4.6.16. Диэлектрические потери, обусловленные неоднородностью структуры наблюдаются в слоистых диэлектриках и т.п.

Одним из важных параметров, характеризующих диэлектрические потери, является угол диэлектрических потерь. Как правило, для оценки диэлектрических потерь определяется именно $\operatorname{tg} \delta$. В идеальном конденсаторе сдвиг фаз между током и напряжением составляет 90° . В конденсаторе с потерями угол сдвига фаз будет меньше 90° . На рис. 4.1 приведена диаграмма для конденсатора с потерями, где δ - угол диэлектрических потерь;

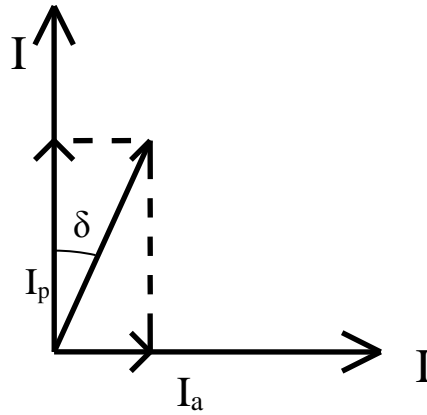


Рисунок 4.2 – Векторная диаграмма переменных токов для конденсатора

I_p - реактивная составляющая тока;
 I_a - активная составляющая тока;

Очевидно, что

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{I_a}{I_p}. \quad (4.8)$$

Активная мощность, составляемая в диэлектрике, т.е. диэлектрические потери определяются следующим образом :

$$W = VI \cos \varphi = VI_a = VI_p \operatorname{tg} \delta \quad (4.9)$$

Из приведенного выражения следует, что величина диэлектрических потерь определяется значением $\operatorname{tg} \delta$.

Для описания процессов, происходящих в диэлектрике в переменном электрическом поле было введено понятие комплексной диэлектрической проницаемости ε^* .

Согласно теории Дебая

$$\varepsilon = \varepsilon_1 - j\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 - j\omega\tau} \quad (4.10)$$

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.11)$$

$$\varepsilon_2 = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.12)$$

τ - время, в течение которого происходит процесс перестройки внутренней структуры диэлектрика под действием внешнего электрического поля (время релаксации), ε_∞ и ε_0 - соответственно высокочастотная (при $\omega \rightarrow \infty$) и статическая (при $\omega \rightarrow 0$) диэлектрические проницаемости. Вещественная часть (активная

составляющая) ε_1 соответствует обычной диэлектрической проницаемости ε , мнимая часть ε_2 (реактивная составляющая) определяет потери энергии в диэлектрике. При экстремальных значениях частот ($\omega=0$ и $\omega=\infty$) ε становится действительной величиной, составляющей соответственно с ε_0 и ε_∞ . В диэлектрике может происходить одновременно несколько релаксационных процессов и соответственно вводится несколько времен релаксации.

Тангенс угла диэлектрических потерь определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \omega \tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty \omega^2 \tau^2} \quad (4.13)$$

Уравнения (4.10)-(4.13) называют уравнениями Дебая, характеризующими релаксационную поляризацию и потери в диэлектриках с одним временем релаксации. Типичная зависимость компонент ε_1 и ε_2 приведена на рис. 4.3.

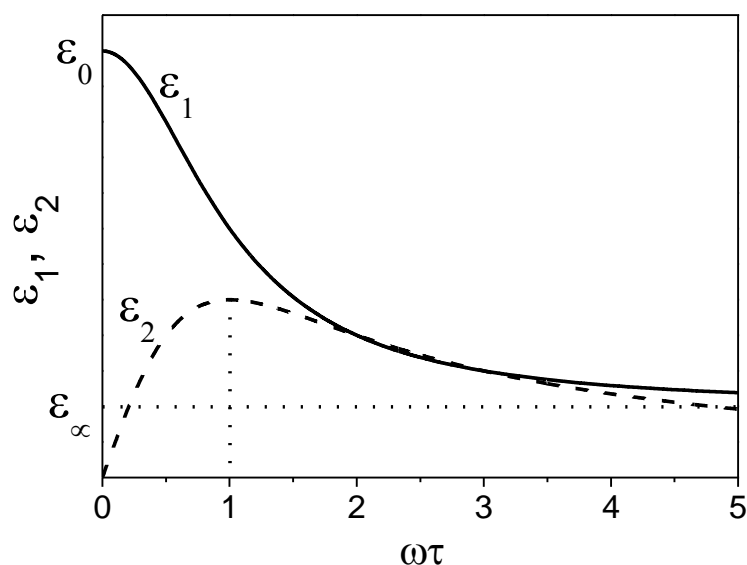


Рисунок 4.3 – Зависимость компонент комплексной диэлектрической проницаемости от частоты

При низких частотах ε_1 постоянна, а когда период поля оказывается соизмеримым с временем релаксации, ε_1 уменьшается. Кривая $\varepsilon_1(\omega)$ имеет точку перегиба при $\omega\tau = 1$. При дальнейшем росте частоты $\varepsilon_1 \rightarrow \varepsilon_\infty$. Кривая $\varepsilon_2(\omega)$ имеет максимум, который приходится также на точку с абсциссой $\omega\tau = 1$. Определяя частоту

ω_{\max} , находят время релаксации $\tau = 1/\omega_{\max}$. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от частоты, как это следует из соотношения (4.13), также имеет максимум, положение которого смещено в сторону больших частот. Для таких диэлектриков, как ионные кристаллы ϵ_1 не зависит от частоты вплоть до МГц. При частотах $\sim 10^{14}$ - 10^{15} Гц она становится равной ϵ_{∞} .

Измерение диэлектрических характеристик проводится в широком диапазоне частот от 0 до 10^{13} Гц. Из предыдущих разделов ясно, что исследования ϵ и $\operatorname{tg} \delta$ в широком частотном диапазоне дают ценные сведения не только для практики, но и являются мощным инструментом изучения фундаментальных физических свойств материи.

Естественно, столь широкий частотный диапазон единым методом охватить нельзя. Поэтому в каждом частотном интервале существуют предпочтительные методы. Основными из них являются:

1. Мостовой метод, применяемый преимущественно до 10^5 Гц ;
2. Резонансные методы (10^5 - 10^8 Гц) ;
3. Сверхвысокочастотные методы, применяемые в области частот больше 10^8 Гц.

5. ЭПР-спектроскопия парамагнитных дефектов.

5.1. Цель работы.

5.1.1. Изучение физических основ метода ЭПР-спектроскопии.

5.1.2. Ознакомление с принципом действия и приобретение практических навыков работы на серийном спектрометре СЭПР2.

5.1.3. Освоение методики экспериментальных исследований парамагнитных центров в кристаллических и стеклообразных диэлектриках.

5.1.4. Освоение методик компьютерной параметризации экспериментальных спектров ЭПР.

5.2. Описание лабораторной установки.

Для получения спектров ЭПР в лабораторной работе используется серийный учебный спектрометр СЭПР-2. Визуальная индикация сигнала и его регистрация осуществляются путем подключения ПЭВМ и аналого-цифрового преобразователя (АЦП) National Instruments NI USB-6008.

Устройство и принцип работы учебного спектрометра аналогичны устройству и работе типовых серийных спектрометров ЭПР. Блок-схема прибора приведена на рис. 5.1.

Ампула с образцом помещается в измерительный резонатор, где подвергается одновременному воздействию энергии СВЧ и магнитного поля. Величина напряженности магнитного поля H , а также скорость и диапазон его изменения ΔH около установленного значения (низкочастотная модуляция) задаются исходя из задач исследования и могут принимать значения $H = 100 \div 4500$ Э и $\Delta H = 100 \div 900$ Э. Частота СВЧ колебаний во время работы спектрометра остается постоянной и составляет величину около 10 Гц.

Для регистрации спектра в форме первой производной линии поглощения используется высокочастотная модуляция магнитного поля. На постоянное (медленно меняющееся) магнитное поле

накладывается переменное поле с частотой 30 ± 3 кГц, величину которого также можно регулировать для достижения неискаженной формы линии в спектре.

Если значение магнитного поля соответствует резонансному, то происходит поглощение веществом энергии СВЧ, в результате чего на детекторе СВЧ выделяется сигнал поглощения, промодулированный высокой частотой.

Далее сигнал поступает на усилитель, где происходит его усиление, корректировка фазы и компенсация наводки опорной частоты. Демодулированный сигнал ЭПР проходит через фильтр низких частот (ФНЧ), постоянная времени которого регулируется. Отфильтрованный сигнал ЭПР может быть подан на вход вертикальной развертки осциллографа или (после соответствующего усиления усилителем постоянного тока (УПТ)) на вход самописца.

Для контроля работы и настройки спектрометра в нем предусмотрен узел контроля, позволяющий следить за следующими параметрами: током детектора СВЧ (I_{det}), напряженностью магнитного поля (H_0), сигналом на выходе УПТ (Y), напряжением на выходе ГТН (X). Измерительным прибором является головка микроамперметра М906.

Внешний вид спектрометра, расположение и назначение органов управления приведены на рис. 5.2.

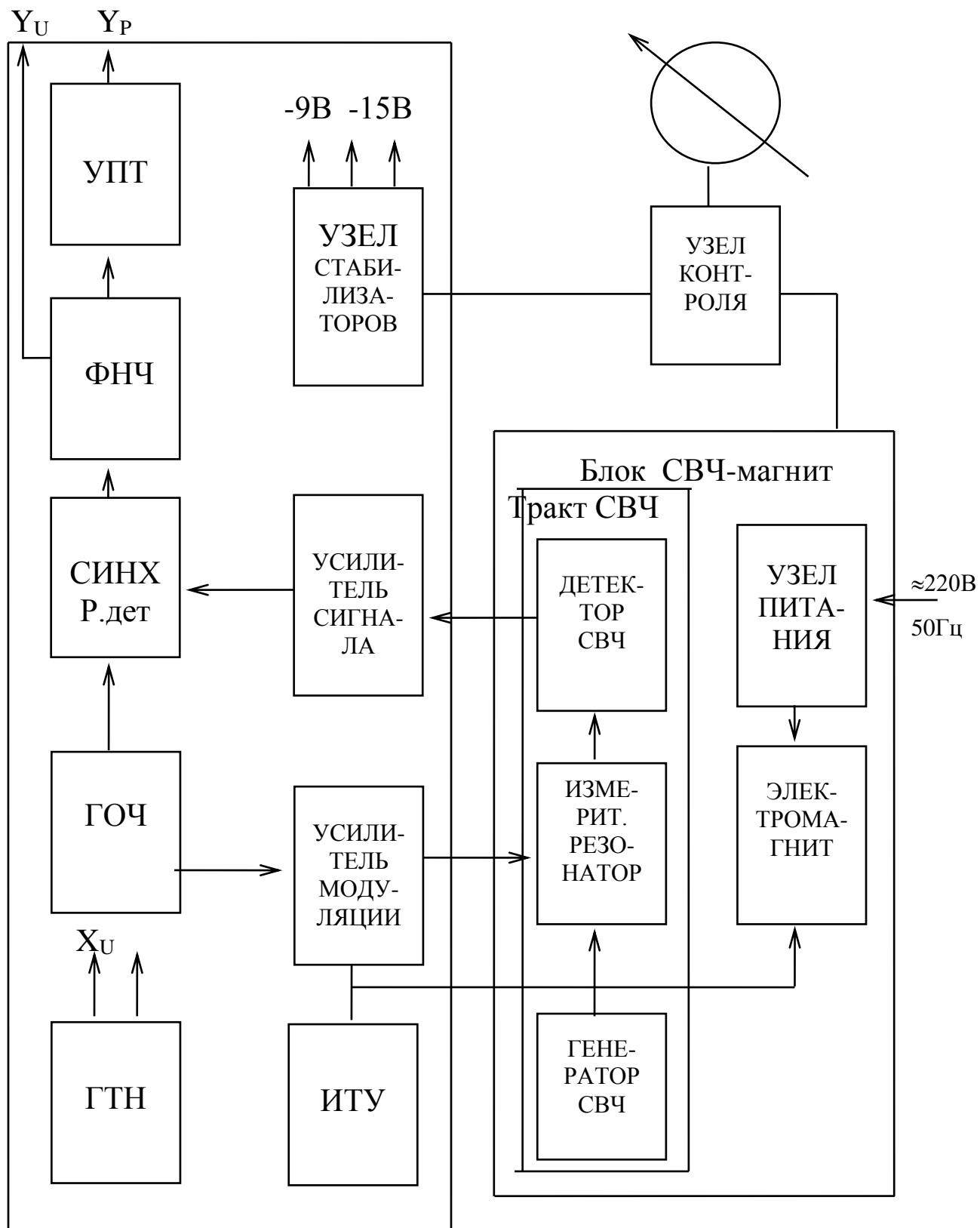


Рисунок 5.1 – Структурная схема спектрометра ЭПР

5.3. Программа работы.

5.3.1. Изучить по рекомендуемой литературе и п.7 данных указаний физические основы метода ЭПР-спектроскопии.

5.3.2. Ознакомиться с устройством и принципом работы учебного спектрометра СЭПР2.

5.3.3. Выполнить экспериментальное задание, связанное с регистрацией с помощью спектрометра СЭПР2 сигналов парамагнитного поглощения в исследуемых образцах.

Варианты экспериментальных заданий

- Зарегистрировать спектр ЭПР кристалла MgO:Mn^{2+} , являющегося в данной работе эталонным образцом. Подсчитать число линий тонкой структуры спектров ЭПР и на основании этого определить спин парамагнитного иона. Проградуировать шкалу магнитного поля в единицах фактора спектроскопического расщепления g . Определить, является спектр ЭПР данного образца изотропным или анизотропным.
- Исследовать ориентационные зависимости спектров ЭПР кристалла изумруда $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}:\text{Cr}^{3+}$. Рассчитать значения g - фактора, представить графически зависимость его величины от направления магнитного поля относительно кристаллографических осей кристалла, определить g_{\perp} и g_{\parallel} . Ориентация образца относительно осей кристалла известна.
- Исследовать ориентационные зависимости спектров ЭПР кристалла рубина $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$. Рассчитать значения g - фактора, представить графически зависимость его величины от направления магнитного поля, действующего на кристалл.
- Зарегистрировать спектры ЭПР серии гамма-облученных фосфатных стекол различного состава. Подсчитать число линий сверхтонкой структуры и определить спин ядра, за счет которого происходит сверхтонкое расщепление. Определить значения g -фактора, постоянных сверхтонкой структуры A и ширину резонансных линий в спектрах.

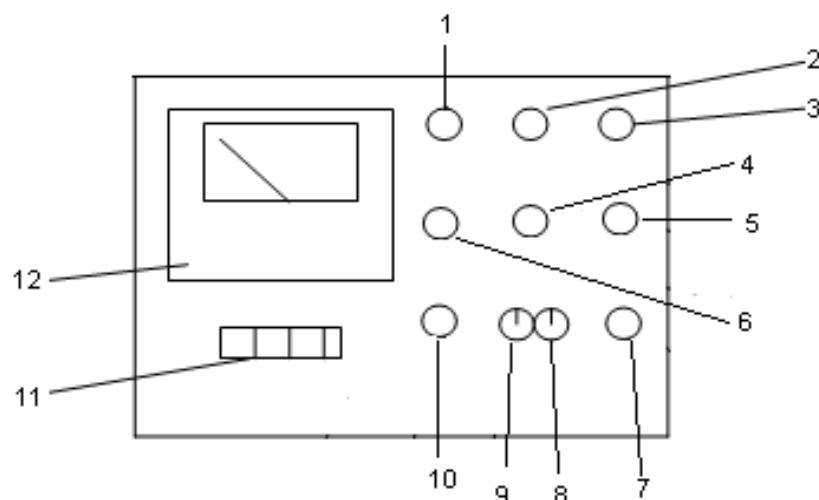


Рисунок 5.2 – Органы управления спектрометром:

- 1 - регулировка модуляции магнитного поля;
- 2 - переключатель постоянных времени ФНЧ и УПТ;
- 3 - регулировка усиления сигнала;
- 4 - регулировка диапазона развертки;
- 5 - регулировка скорости развертки;
- 6 - грубая регулировка величины магнитного поля;
- 7 - совмещение прямой и обратной развертки;
- 8 - переключатель диапазонов развертки;
- 9 - выключатель развертки магнитного поля;
- 10 - точная регулировка величины магнитного поля;
- 11 - переключатель режимов контроля;
- 12 - измерительная головка узла контроля.

Определить, является спектр ЭПР изотропным или анизотропным. Объяснить различия параметров спектров образцов в исследуемой серии стекол исходя из известных данных о составе и структуре образцов.

С использованием эталона, концентрация парамагнитных центров в котором известна, определить концентрацию парамагнитных дефектов в предложенном преподавателем образце.

Примечание: Кроме перечисленных, студентам могут быть предложены и другие варианты экспериментальных заданий.

5.4. Порядок работы на ПЭВМ:

5.4.1. Открыть папку ESR и запустить файл ESR.exe

5.4.2. Установить образец в спектрометр.

5.4.3. Переключить регулятор $t(\text{с,мс})$ в значение 30.

5.4.4. Установить тумблер на спектрометре и в программе в режим индикации.

5.4.5. Запустить программу.

5.4.6. Используя регуляторы $H_0 \cdot 0,01$ (Тл), H_0 (Тл) и dH (Тл) и дублируя их значения в программе, найти оптимальное значение напряженности поля.

5.4.7. Остановить программу.

5.4.8. Перевести тумблеры на спектрометре и в программе в режим регистрации.

5.4.9. Переключить регулятор $t(\text{с,мс})$ со значения 30 в значение 10.

5.4.10. Запустить программу и дождаться ее автоматической остановки.

5.4.11. Результат автоматически сохранится в .txt файле на рабочем столе.

5.5. Методические указания.

Порядок работы на спектрометре СЭПР2:

5.5.1. Начальные положения тумблеров и регулировок приборов:

- переключатель измерительного прибора в положении «X»;
- ручки регулировки величины магнитного поля «х 0,1» и «х 0,01» в крайних левых положениях;
- ручка «модуляция» в крайнем левом положении;
- тумблер «ПУСК-СТОП» в положении «СТОП».

5.5.2. Включение и проверка работоспособности спектрометра:

- включить спектрометр тумблером «СЕТЬ». При этом должен загореться индикатор включения сети, стрелка измерительного прибора должна отклониться на половину шкалы;
- тумблер «ПУСК-СТОП» установить в положение «ПУСК», тумблер «мс-с» в положение «с». При этом стрелка измерительного прибора должна отклоняться в обе стороны от среднего положения;

- установить переключатель измерительного прибора в положение « Y ». Стрелка должна установиться в среднее положение;

- установить переключатель измерительного прибора в положение « H_0 ». Проверить возможность выведения стрелки измерительного прибора на любое значение шкалы при помощи ручек « $x\ 0,1$ » и « $x\ 0,01$ ». При этом могут наблюдаться небольшие колебания стрелки около установленного значения в такт с горизонтальной разверткой;

- установить переключатель измерительного прибора в положение « I_{det} ». Произвести запуск СВЧ-генератора, нажав кнопку запуска на верхней панели блока «СВЧ-магнит» и медленно (в течение $1\div 2$ с) отпустить ее. Стрелка прибора при этом должна отклониться на $20\div 80$ делений шкалы. При необходимости разрешается повторить запуск, но не более $2\div 3$ раз. Спектрометр готов к работе.

5.5.3. Порядок работы:

- соединить кабелями горизонтальной и вертикальной разверток входы X и Y осциллографа и самописца с выходами спектрометра (X_u и Y_u) и (X_p и Y_p), соответственно. Включить в сеть осциллограф и самописец;

- установить ампулу с образцом в спектрометр с помощью зажима таким образом, чтобы длина погруженной части ампулы от зажима до центра образца составляла примерно 80 мм.

ВНИМАНИЕ! НЕОБХОДИМО ОБЕСПЕЧИТЬ НАДЕЖНУЮ ФИКСАЦИЮ ОБРАЗЦА ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВЫПАДЕНИЯ ЕГО ЧАСТИЦ В РЕЗОНАТОР.

Очистка измерительного резонатора от попавших посторонних веществ требует разборки блока «СВЧ-магнит» и последующей настройки тракта СВЧ с помощью специалиста и достаточно трудоемка;

- установить переключатель измерительного прибора в положение « H_0 », ручки «Модуляция» и «Усиление» - в крайние правые положения, регулятор величины развертки поля «Диапазон ΔH » - в среднее положение, тумблеры «Пост. времени» - в положения « $0,001$ » и « $0,1$ », тумблеры режима - в положения

«мс» и «ПУСК». Убедиться в наличии на экране осциллографа горизонтальной развертки и шумового сигнала;

- осуществить поиск сигнала ЭПР медленным вращением регуляторов напряженности магнитного поля «х 0,1» и «х 0,01»;

- оптимизировать сигнал ЭПР на экране осциллографа по минимальным искажениям выбором скорости развертки, уровня модуляции и величины усиления. Уточнить горизонтальный масштаб сигнала ЭПР ручкой «Диапазон ΔH »;

- произвести запись сигнала на самописце. Для этого тумблеры режима привести в положения «СТОП» и «с». Подготовив самописец к работе, записать сигнал включением тумблера режима в положение «ПУСК»;

- после окончания работы тумблер режима привести в положение «СТОП», ампулу с образцом удалить из резонатора.

5.5.4. Определение фактора спектроскопического расщепления g элементарных спектров

Фактор спектроскопического расщепления g рассчитывается обычно из условия резонанса по известным значениям рабочей частоты ν спектрометра и резонансного поля H_0 (формула 5.1). Резонансному значению магнитного поля соответствует точка пересечения кривой поглощения (записанной в форме первой производной) с нулевой линией (рис. 5.3).

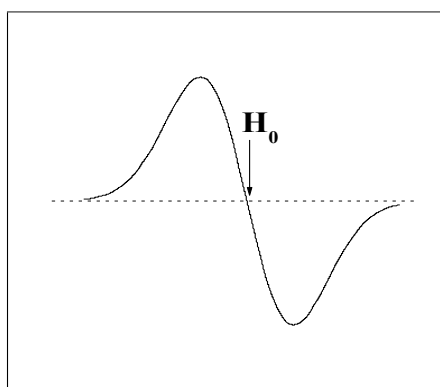


Рисунок 5.3 – Кривая парамагнитного поглощения в форме первой производной по магнитному полю

Особенностью учебного спектрометра СЭПР2 является тот факт, что в нем не предусмотрено точное измерение частоты СВЧ-колебаний и величины магнитного поля. Поэтому определение величин g -факторов производится следующим способом.

Путем сопоставления анализируемых спектров с спектром эталонного образца MgO:Mn^{2+} , параметры которого известны, а именно: в спектре эталона присутствуют шесть линий сверхтонкой структуры, g -факторы которых составляют $g_1=2.1467$, $g_2=2.0915$, $g_3=2.0377$, $g_4=1.9853$, $g_5=1.9343$, $g_6=1.8847$. Зарегистрировав спектр исследуемого образца при той же настройке развертки прибора, что и спектр эталона, и проградуировав шкалу абсцисс спектра непосредственно в единицах g -фактора, можно легко определить g -фактор образца.

Пример. Пусть на определенной настройке развертки прибора шесть линий спектра (пересечения с нулевой линией) эталона расположены в точках $\Delta x_1 = 0$ мм, $\Delta x_2 = 13$ мм, $\Delta x_3 = 26$ мм, $\Delta x_4 = 40.5$ мм, $\Delta x_5 = 54.5$ мм, $\Delta x_6 = 70.5$ мм, а резонансное значение поля образца соответствует 31 мм. Тогда, построив зависимость $g(x)$ (указанная зависимость нелинейна), можно определить, например, с помощью режима "Screen reader" программы ORIGIN, что для образца $g=2.0193$ (рис. 5.4).

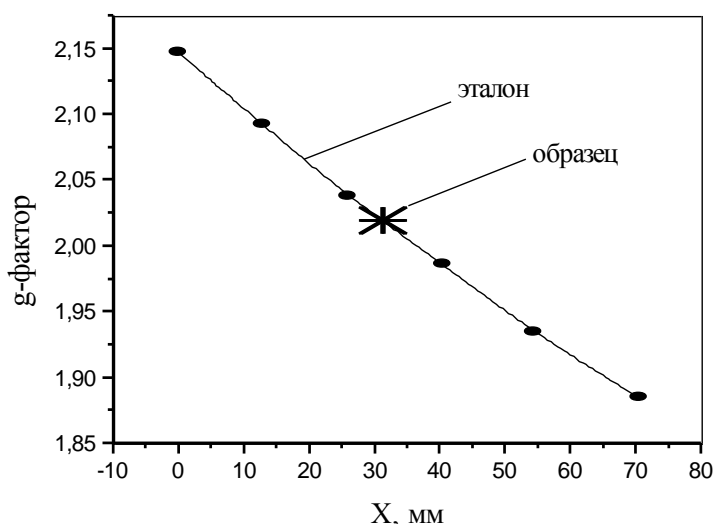


Рисунок 5.4 – Пример определения g -фактора исследуемого образца по эталону

Данный способ пригоден только в тех случаях, когда g -факторы исследуемого образца и эталона не слишком отличаются

друг от друга, а спектры образца и эталона могут быть зарегистрированы при одинаковой настройке спектрометра.

5.5.5. Получение ориентационных зависимостей спектров ЭПР монокристаллов

Ориентационные зависимости спектров ЭПР монокристаллов получают с помощью гониометрического устройства вращением образца вокруг оси, перпендикулярной направлению постоянного магнитного поля спектрометра, на 360° . Вращение образца и регистрацию спектров ЭПР в каждом положении следует производить с шагом $10\div 20^\circ$. Результаты требуется представить в виде круговой диаграммы зависимости g -фактора от угла поворота образца. Для образца изумруда, ориентированного в держателе так, что вращение кристалла происходит вокруг оси, перпендикулярной оси симметрии кристалла, крайние значения резонансного поля соответствуют совпадению главных осей тензора g -фактора с направлением магнитного поля. Это дает возможность определить значения g_\perp и g_\parallel для центра ЭПР аксиальной симметрии.

Отметим, что в общем случае низкой (ромбической) симметрии центров и при произвольной ориентации монокристалла для определения главных значений g -тензора необходимо производить вращение в двух взаимно перпендикулярных плоскостях.

5.5.6. Компьютерная параметризация спектров ЭПР

Параметризация спектра ЭПР, в общем случае, заключается в установлении по возможности наиболее полного набора параметров спин-гамильтониана (см. п.7). Совокупность таких параметров дает полное описание парамагнитного центра и содержит информацию о его локальной структуре. В этом смысле приведенная в п. 2 процедура определения g -фактора элементарного спектра (например, линии изотропного сигнала в отсутствие тонких и сверхтонких расщеплений) уже представляет собой один из этапов параметризации. Аналогично, описанное в п. 3 измерение ориентационных зависимостей сигнала позволяет установить такие важные параметры центра, как направления главных осей тензора g -фактора и соответствующие им значения резонансных полей, а также симметрию центра. Подсчет числа линий тонкой структуры и числа линий сверхтонкой структуры

(если имеются) позволяет определить спин иона S и спин ядра I . Как известно, число линий тонкой структуры равно $2S$, а число линий сверхтонкой структуры (эквидистантных линий равной интенсивности) равно $(2I + 1)$. Полученные данные являются основой для записи спин-гамильтониана и последующей параметризации спектра.

В настоящей работе предусмотрены два варианта заданий по параметризации экспериментальных спектров.

ВАРИАНТ 1. Компьютерный анализ ширины и формы линии и интегральной интенсивности элементарных изотропных спектров монокристаллов, керамик и стекол.

* Ширина и форма линии интегральной интенсивности парамагнитного поглощения $J(H)$ в большинстве случаев может быть описана законом Гаусса (5.1) или законом Лоренца (5.3) (линия формы Лоренца имеет более "размазанные" крылья по отношению к форме Гаусса):

$$J^g = J_0^g \exp \left[\frac{-(H - H_0)^2}{\Delta H_g^2} \right], \text{ (гауссиан)}, \quad (5.1)$$

где ΔH_g - параметр ширины гауссова пика, связанный с величиной ширины на полувысоте интегральной линии поглощения $\Delta H_{1/2}$ соотношением:

$$\Delta H_g = \frac{\Delta H_{1/2}}{2\sqrt{2 \ln 2}}. \quad (5.2)$$

$$J^l = \frac{J_0^l}{1 + \frac{(H - H_0)^2}{\Delta H_l^2}}, \text{ (лоренциан)}, \quad (5.3)$$

где ΔH_l - параметр ширины лоренцева пика, связанный с величиной $\Delta H_{1/2}$:

$$\Delta H_l = \frac{1}{2} \Delta H_{1/2}. \quad (5.4)$$

Для аппроксимации экспериментальных спектров необходимо:

1) создать цифровой файл экспериментального спектра (в данной работе это осуществляется по точкам вручную или с помощью сканера с последующим считыванием данных (программа

ORIGIN)), при этом магнитные поля задаются в единицах шкалы спектрометра [дел], а дифференциальная интенсивность - в относительных единицах (в мм);

2) выполнить численное интегрирование спектра;

3) аппроксимировать интегральный спектр гауссианом и лоренцианом, выявить форму линии и определить величину $\Delta H_{1/2}$. Отметим, что наглядная демонстрация степени соответствия спектра той или иной форме получается при его простой линеаризации в координатах

$$\ln\left(\frac{J}{H - H_0}\right) = f((H - H_0)^2) \text{ для гауссова пика и (5.5)}$$

$$\sqrt{\frac{H - H_0}{J}} = f((H - H_0)^2) \text{ для лоренцева пика. (5.6)}$$

- Интегральная интенсивность спектра ЭПР определяется площадью под кривой поглощения и может быть получена численным интегрированием пика $J(H)$. Поскольку интегральная интенсивность пропорциональна концентрации поглощающих центров, то концентрация центров ЭПР в исследуемом образце может быть определена сравнением интегральных интенсивностей образца и эталона (концентрация парамагнитной примеси в котором известна) при условии регистрации спектров в одинаковых условиях и при одинаковой настройке чувствительности прибора. В данной лабораторной работе используется эталон, содержащий $5 \cdot 10^{17}$ спин/см³.

ВАРИАНТ 2. Запись спин-гамильтониана и последующая компьютерная параметризация анизотропных спектров монокристаллов. Указания к данному варианту задания выдаются индивидуально.

5.6. Контрольные вопросы

5.6.1. В чем состоит сущность явления ЭПР?

5.6.2. Поясните принципы реализации метода ЭПР спектроскопии.

5.6.3. Каков физический смысл основных параметров спектров ЭПР?

5.6.4. С чем связано явление анизотропии сигнала ЭПР в

монокристаллах?

5.6.5. Какие факторы влияют на форму и ширину линий ЭПР?

5.6.6. Что такое спин-гамильтониан?

5.6.7. Чем обусловлено появление тонкой и сверхтонкой структуры спектров ЭПР?

5.6.8. Каковы основные области применения метода ЭПР?

5.7. Пояснения к работе

5.7.1. Парамагнитные центры в твердых телах

В качестве парамагнитных центров могут выступать примесные ионы или собственные дефекты в твердых телах, имеющие нескомпенсированный магнитный момент. Типичным примером парамагнитных примесей являются ионы с незаполненными d- и f-оболочками, такие как Cr, Mn, Fe (3d-металлы), Zr, Nb, Mo (4d-металлы), Hf, Ta, W (5d-металлы), Ce, Pr, Nd (4f-металлы или редкие земли), Th, Pa, U (5f-металлы или актиниды). Собственные дефекты в твердых телах, как правило, переходят в парамагнитное состояние при захвате электрона или дырки, в частности, при воздействии ионизирующего облучения. Примером собственного дефекта в парамагнитном состоянии может быть кислородная вакансия в SiO_2 , содержащая локализованный на ней электрон (E' -центр).

5.7.2. Электронный парамагнитный резонанс (определение)

Электронный парамагнитный резонанс - это явление резонансного поглощения электромагнитной энергии образцом, помещенным в постоянное магнитное поле.

Условием резонанса является равенство радиочастотного кванта электромагнитной энергии $h\nu$ и разности энергий между спиновыми подуровнями $g\beta H$, возникающей за счет расщепления спиновых уровней в постоянном магнитном поле:

$$h\nu = g\beta H_0, \quad (5.7)$$

где h - постоянная Планка, $h = 6.6262 \cdot 10^{-27}$ эрг·с,

ν - частота электромагнитного кванта,

β - магнетон Бора, $\beta = \frac{e\hbar}{2mc} = 9.2741 \cdot 10^{-21}$ эрг Э⁻¹,

H - напряженность магнитного поля, Э,
 g - фактор спектроскопического расщепления.

5.7.3. Магнитные свойства электронов в атомах и условие магнитного резонанса.

Как известно, магнитный момент атома (иона, электронно-дырочного центра) определяется формулой

$$\mu = -g\beta\sqrt{J(J+1)}, \quad (5.8)$$

где J - полный момент количества движения системы, складывающийся из орбитального L и спинного S моментов;

g - фактор спектроскопического расщепления (фактор Ланде):

$$g = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} + 1 \quad (5.9)$$

где J , S , L - квантовые числа полного, спинного и орбитального моментов атома или иона.

Как следует из выражения (5.9), в случае $S=0$ (случай чисто орбитального магнетизма) g - фактор равен 1, а магнитный момент атома совпадает по значению с магнетоном Бора β . В случае $L=0$ (случай чисто спинного магнетизма) $g=2$, а $\mu = -2\beta$. Отметим, что действительное значение g - фактора в случае чисто спинного магнетизма несколько выше за счет релятивистских поправок и равно 2.0023.

Проекция магнитного момента μ на произвольно выбранную ось (ось z), усредненная по времени, имеет вид

$$\mu_z = g\beta M_J, \quad (5.10)$$

где M_J принимает $(2J+1)$ значений: $J, (J-1), \dots, -J$;

J - момент количества движения электронной оболочки.

Например, если $J = 3/2$, то магнитный момент равен $\mu = -g\beta\sqrt{3/2 \cdot 5/2}$, а проекция M_J может принимать значения $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$. В отсутствие внешних электрических и магнитных полей магнитные моменты электронных оболочек ориентированы в пространстве случайным образом, и энергии состояний с различным M_J одинаковы.

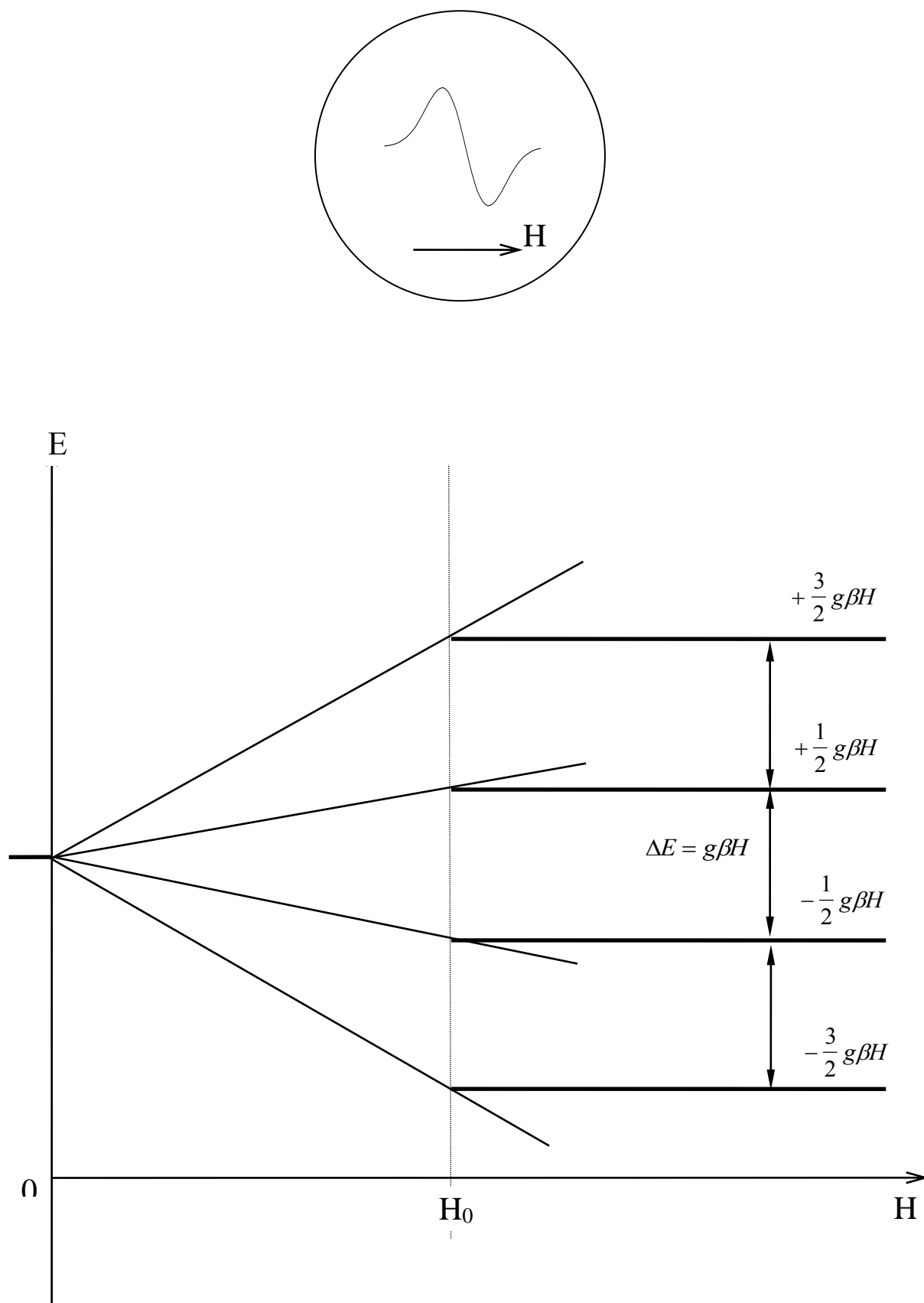


Рисунок 5.5 – Схема расщепления уровней энергии магнитного момента электронной оболочки в магнитном поле.

При приложении внешнего магнитного поля появляется выделенная ось квантования, вокруг которой происходит прецессия магнитных моментов, и энергетическое состояние электронной оболочки становится зависящим от угла между направлениями магнитного поля и магнитным моментом электрона.

Энергия магнитного момента в магнитном поле может быть записана

$$E = -\mu H \cos \alpha = g\beta H M_J, \quad (5.11)$$

Таким образом, энергии состояний с различным M_J теперь неодинаковы, т.е. происходит расщепление энергетических уровней (рис. 5.5). Расстояние между уровнями составляет

$$\Delta E = g\beta H. \quad (5.12)$$

Если теперь к образцу подвести электромагнитное излучение с энергией кванта $h\nu$, равной разности энергетических подуровней ΔE , электроны будут совершать переходы с более низких на более высокие уровни, сопровождаемые изменением M_J на единицу (по правилам отбора $\Delta M_J = 0, \pm 1$). При этом изменяется также и проекция магнитного момента на ось z . Исходя из сказанного, получаем из формулы (5.12) условие резонанса (5.7).

5.7.4. Физический смысл основных характеристик спектров ЭПР

- Величина g -фактора

Фактор g входит в условие резонанса (5.7) и определяет положение линии в спектре ЭПР. В случае свободного электрона, не обладающего орбитальным моментом, $g = 2.0023$. К указанной величине близки, например, значения g -факторов ионов в S-состоянии. Небольшие изменения данной величины (g -фактор регистрируют обычно с точностью до 4 - 5-го знаков после запятой) свидетельствуют о некоторых изменениях локального окружения центра. Для случаев, промежуточных между состояниями чисто спинового и чисто орбитального магнетизма, g -фактор может принимать различные значения (включая значения меньше 1 и больше 2).

g -фактор, регистрируемый в спектрах ЭПР, отличается по величине от фактора Ланде, рассчитываемого по формуле (5.9). В случае слабого кристаллического поля (по сравнению со спин-

орбитальным взаимодействием) квантовое число полного момента количества движения J еще сохраняет свое значение. В таком случае наблюдаемые из эксперимента (например, для редких земель) значения g_{\perp} и g_{\parallel} (см. п. 5) отличаются от расчетных сближением своих значений, что связано со смешением различных состояний кристаллическим полем. В случае сильного кристаллического поля квантовое число J не имеет смысла, и g -фактор определяется постоянной спин-орбитальной связи λ и энергетическим интервалом Δ от данного уровня до ближайших возбужденных орбитальных уровней (то есть величиной силы кристаллического поля)

$$g = 2.0023 - \frac{8\lambda}{\Delta}. \quad (5.13)$$

Подобная ситуация реализуется для ионов группы железа в кристаллах.

- Анизотропия g - фактора

Анизотропия g - фактора является характерным отличием иона в кристалле от свободного иона вследствие наличия в первом случае внутреннего кристаллического поля. Анизотропия g - фактора объясняется тем, что кристаллическое поле через спин-орбитальное взаимодействие создает дополнительное поле определенной симметрии, влияющее на спиновый момент электронов. Поэтому при приложении внешнего магнитного поля спин уже ориентирован взаимодействием с кристаллическим полем, вследствие чего магнитное расщепление происходит в зависимости от существующей ориентировки магнитного поля относительно осей кристалла.

Анизотропия является отражением тензорной природы g - фактора. Вид тензора определяется локальной симметрией парамагнитного центра и его ближайшего окружения. Можно выделить три типа симметрии:

- * кубическая симметрия - изотропный g - фактор;
- * аксиальная симметрия - g - тензор, приведенный к главным осям, характеризуется двумя компонентами g_{\parallel} (в направлении, параллельном оси симметрии) и g_{\perp} (в направлении, перпендикулярном оси симметрии);

* ромбическая симметрия - g - тензор, приведенный к главным осям, характеризуется тремя компонентами g_x , g_y , g_z .

Сказанное позволяет использовать ориентационную зависимость спектров ЭПР для установления локальной симметрии положения примесного иона, точного определения ориентировки осей кристаллического поля (совпадающих с главными значениями g -фактора), обнаружения неэквивалентных положений иона в кристалле.

- Ширина и форма линии парамагнитного поглощения

Ширина и форма линии поглощения характеризует взаимодействия электронов с окружением в процессе перехода. Следует остановиться на двух основных механизмах взаимодействия, приводящих к уширению линий.

"Спин-решеточное" взаимодействие - взаимодействие между электроном центра и ближайшим окружением посредством обмена фононами. Если бы такого механизма не было, то электроны, поглотившие квант электромагнитной энергии и перешедшие на верхний подуровень, не возвращались бы обратно, заселенности подуровней выравнивались и поглощения бы не наблюдалось. С другой стороны, при сильном спин-решеточном взаимодействии время жизни электрона на верхнем подуровне мало, что в силу принципа неопределенностей Гейзенберга приводит к размыванию энергии этого уровня и, следовательно, сильному уширению линии поглощения. Это явление также может привести к отсутствию наблюдаемого сигнала ЭПР. В связи с тем, что спин-решеточное взаимодействие сильно зависит от температуры образца, измерения ЭПР обычно проводятся при азотных или гелиевых температурах.

"Спин-спиновое" взаимодействие - взаимодействие между неспаренными спинами, эффективность которого сильно зависит от концентрации парамагнитных центров. Наиболее важными механизмами такого взаимодействия являются диполь-дипольный и обменный.

Как правило, при преобладании спин-решеточных взаимодействий интегральная линия поглощения описывается законом Лоренца, тогда как при наличии диполь-дипольного взаимодействия наблюдается гауссова форма.

5.7.5. Тонкая структура спектров

Тонкая структура (ТС) спектров, т.е. появление нескольких линий ЭПР от одного и того же иона, возникает за счет расщепления электронных уровней в нулевом магнитном поле вследствие действия внутреннего кристаллического поля матрицы. При этом подуровни, образующиеся в магнитном поле при расщеплении нескольких смещенных друг относительно друга спиновых уровней, обуславливают появление резонансных переходов при разных значениях магнитного поля. Наличие или отсутствие нулевого расщепления и число появляющихся в спектре ЭПР линий ТС зависят от симметрии кристаллического поля и спина иона.

В кристаллическом поле кубической симметрии расщепления спиновых уровней не происходит, поэтому магнитное поле приводит к эквидистантному расщеплению и в спектре ЭПР наблюдается лишь одна линия (рис. 5.6). Число линий ТС в спектре ЭПР в случае кристаллических полей более низкой симметрии определяется числом уровней при снятии внешним полем спинового вырождения, т.е. спиновой мультиплетностью $(2S+1)$, и равно $2S$. Например, для иона Cr^{3+} (электронная конфигурация $3d^3 4f^0$) со спином $S = 3/2$ основное состояние иона четырежды вырождено по спину, $M_s = 3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ (рис. 5.5). Кристаллическое поле любой низкой симметрии может частично снять это вырождение, оставив два дублета: $\pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$. Внешнее магнитное поле снимает вырождение полностью, расщепляя один дублет на уровни $+3/2$ и $-3/2$, другой на $+1/2$ и $-1/2$. В спектре наблюдаются три линии поглощения (рис. 5.6).

Расстояние между линиями тонкой структуры зависит от ориентировки кристалла в магнитном поле. Максимальная величина расщепления наблюдается при \mathbf{H} , параллельном оси симметрии z .

5.7.6. Сверхтонкая структура спектров

Сверхтонкая структура спектров (СТС) возникает за счет дополнительного взаимодействия магнитного момента неспаренного электрона с собственным магнитным моментом ядра парамагнитного иона (рис. 5.7). Число линий сверхтонкой структуры определяется спином ядра I и равно $(2I+1)$ - по числу

возможных ориентаций ядерного спина в магнитном поле (в отличие от числа линий ТС, равного $2S$, что связано с отличием в правилах отбора). Характерной особенностью линий СТС является их эквидистантность и равная интенсивность (при комнатной температуре), наблюдаемые вследствие одинаковой заселенности подуровней.

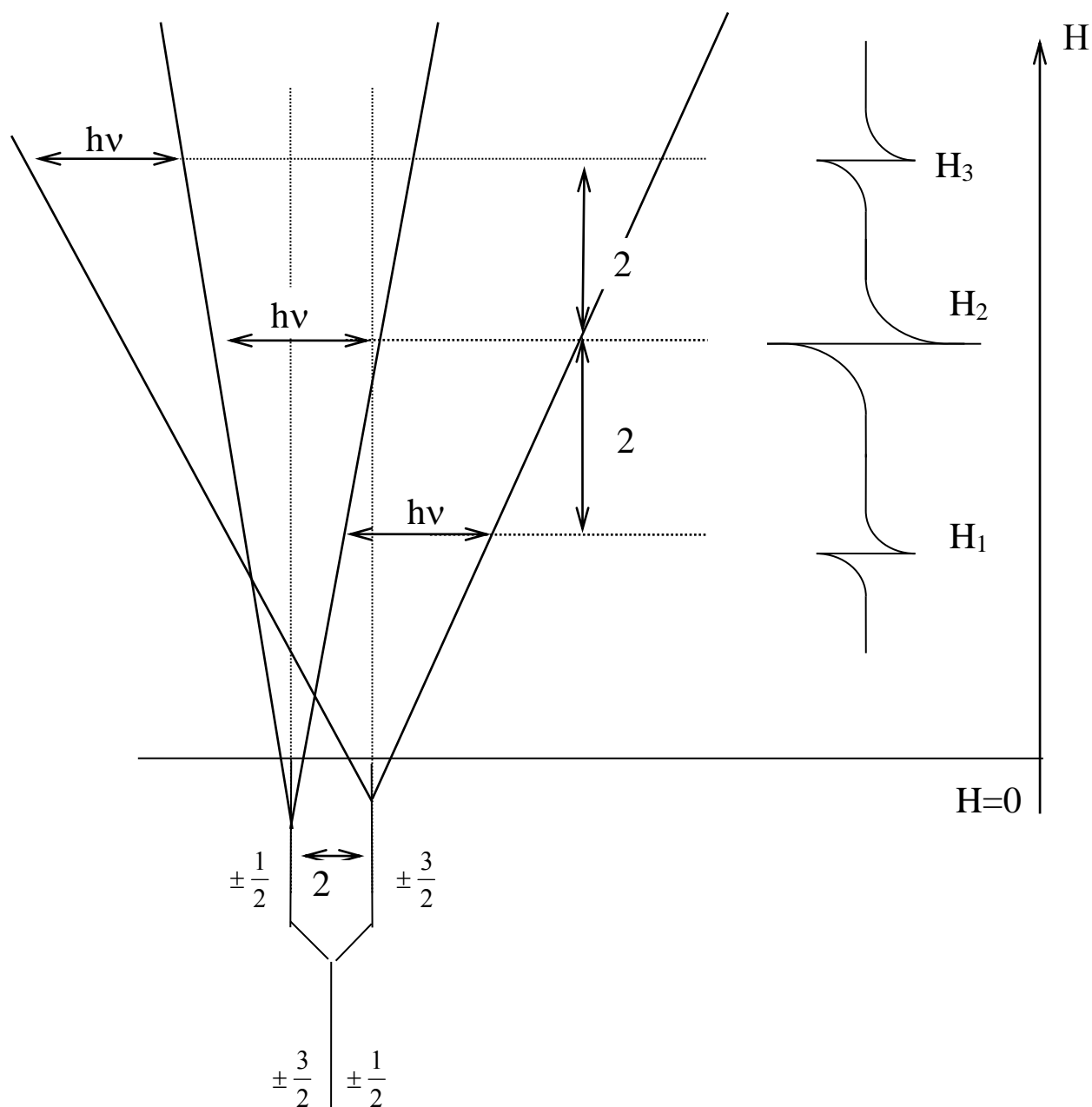


Рисунок 5.6 – Схема расщепления уровней и образования тонкой структуры спектра

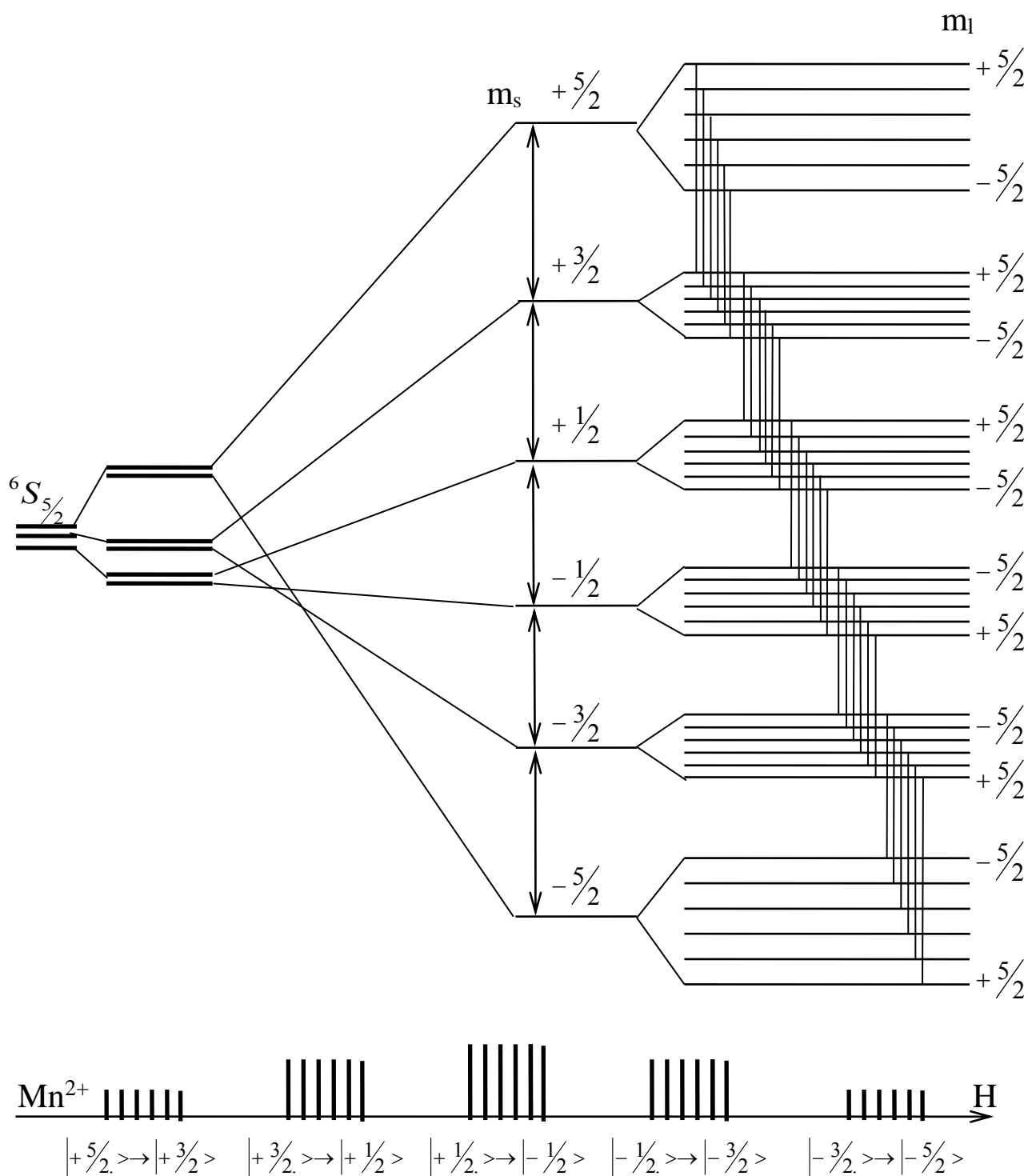


Рисунок 5.7 – Схема уровней энергии и спектры ЭПР ТС и СТС иона Mn^{2+} в аксиальном кристаллическом поле

Образование сверхтонкой структуры спектра ЭПР проиллюстрировано на рис. 5.7 на примере иона Mn^{2+} в аксиальном кристаллическом поле. Ион Mn^{2+} имеет спин электронной оболочки $S = 5/2$ и спин ядра $I = 5/2$. В магнитном поле уровни с различными M_s дополнительно расщепляются на $2I+1 = 6$ подуровней с различными M_I за счет взаимодействия с ядром Mn. Между уровнями с различными значениями M_s и M_I происходят переходы, удовлетворяющие правилам отбора $\Delta M_s = 1$, $\Delta M_I = 0$.

Поскольку СТС несет информацию о «прикосновении» электрона к ядру, данная характеристика имеет первостепенное значение для определения электронной плотности в различных точках парамагнитного комплекса, типа химической связи элементов, дает существенную информацию о природе электронно-дырочных центров.

5.7.7. Спин-гамильтониан

В общем случае в спектрах ЭПР проявляются в различных сочетаниях несколько видов взаимодействий - взаимодействие некомпенсированного магнитного момента электронной оболочки с внешним полем, взаимодействие с внутрикристаллическим полем, взаимодействие с магнитным моментом атомного ядра и другие. Как известно, взаимодействия микрочастиц в квантовой механике описываются оператором Гамильтона или, когда речь идет о неспаренных электронах, спин-гамильтонианом:

$$\mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 + \mathfrak{H}_3, \quad (5.14)$$

где \mathfrak{H}_1 - оператор взаимодействия спина с внешним магнитным полем; \mathfrak{H}_2 - оператор взаимодействия электронного спина с полем лигандов (т.е. с локальным кристаллическим полем); \mathfrak{H}_3 - оператор взаимодействия электронного и ядерного спинов.

Запись всех взаимодействий в явном виде с учетом симметрии парамагнитного центра и симметрии участвующих в переходах волновых функций электронов позволяет, в принципе, установить набор параметров спин-гамильтониана, то есть полностью описать данный центр. Отметим, что процедура параметризации экспериментальных спектров ЭПР дополнительно усложняется при переходе от кристаллических к неупорядоченным твердым телам, что связано с существованием распределений параметров атомной и электронной структуры в последних.

6. Термолюминесцентная спектроскопия центров захвата носителей заряда.

6.1. Цель работы

6.1.1. Ознакомление с основными представлениями о механизмах и кинетике термолюминесценции.

6.1.2. Освоение экспериментальных методов определения энергетических параметров центров захвата в люминесцентных материалах.

6.2. Лабораторное оборудование

Установка состоит из ПЭВМ и прибора САПФИР. Вся работа проводится на компьютере в специальной программе. Прибор САПФИР содержит фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39А и нагревательный элемент, на котором размещается исследуемый образец.

6.3. Программа работы

6.3.1. Изучить по рекомендуемой литературе и п.7 данных указаний физические основы метода ТСЛ.

6.3.2. Записать кривые ТСЛ предложенных образцов (см. п.4.1).

6.3.3. Определить число типов центров захвата и оценить порядок кинетики процесса для каждого изолированного пика ТСЛ (см. п.7.5).

6.3.4. С использованием специальной компьютерной программы определить энергетическую глубину центров захвата методом расчета по полному пику (см. п.4.2).

6.3.5. Рассчитать (по методу Урбаха и Лущика) энергетическую глубину и частотный фактор центров захвата, обуславливающих полученный вид кривой ТСЛ (см. п.4.2).

6.3.6. Нарисовать зонную схему исследуемого образца.

6.4. Методические указания по выполнению работы

6.4.1. Порядок работы на установке для регистрации ТСЛ (к. п.3.2)

- Предварительно облученный рентгеновским или гамма-излучением образец поместить в измерительную камеру. Камеру тщательно закрыть и проверить герметичность.
- Включить ПЭВМ.
- Запустить специальную программу и нажать «PLAY».
- Сохранить полученные данные и с помощью специального конвертера перевести их в формат *.txt.
- Построить графики и проанализировать их.
- Вынуть образец из камеры. Доставая образцы, проверьте их температуру!
- При необходимости установить другой образец и повторить операции.

6.4.2. Работа с кривой ТСЛ

Шкала температур на спектре ТСЛ выставляется с помощью градуировочной кривой термопары (с учетом положения тумблера оси абсцисс самописца). Скорость нагрева m определяется как отношение разности конечной $T_{\text{кон}}$ и начальной $T_{\text{нач}}$ температур регистрации к времени измерения t (с): $m = (T_{\text{кон}} - T_{\text{нач}}) / t$.

С каждого пика ТСЛ снимается не менее 9 экспериментальных точек, включая точки на полувысоте пика и точку в максимуме. Данные заносятся в таблицу

Таблица 6.1

T_m , К	Величи ны	Экспериментальные точки							
	$T, ^\circ\text{C}$								
	$J, \text{мм}$								
	$T, ^\circ\text{C}$								
	$J, \text{мм}$								
	$T, ^\circ\text{C}$								
	$J, \text{мм}$								

Используя данные табл. 6.1, с помощью компьютерного расчета по методу полного пика для каждого максимума ТСЛ определяется энергетическая глубина ловушки E , эВ, площадь под кривой S_0 , $^{\circ}\text{C}\times\text{мм}$, и порядок кинетики l .

По данным табл. 6.1 и результатам расчетов (S_0 , l) вычисляется энергетическая глубина и частотный фактор ловушек методами Урбаха и Луцка. Результаты вычислений кинетических параметров ТСЛ и энергетической глубины центров захвата заносятся в табл. 6.2.

Таблица 6.2

T_m , К	Порядок кинетик и l	Энергетическая глубина центра E , эВ			Частотный фактор p_0 , 1/с	
		метод 1	метод 2	метод 3	метод 1	метод 2

6.5. Контрольные вопросы

6.5.1. Используя зонную модель твердого тела, опишите:

- а) стадию возбуждения материала;
- б) механизм рекомбинационной люминесценции;
- в) механизм фосфоресценции.

6.5.2. Какие материалы называют кристаллофосфорами?

6.5.3. Дайте определение нерекомбинационной (внутрицентровой) люминесценции.

6.5.4. Дайте определение центрам захвата и центрам свечения.

6.5.5. В чем состоят методы исследования центров захвата и свечения?

6.5.6. Чем определяется вероятность делокализации электрона с ловушки в условиях естественного затухания свечения материала?

6.5.7. В чем причина последовательного нарастания и спада яркости свечения при нагревании предварительно

возбужденного материала (причина возникновения максимумов ТСЛ)?

6.5.8. Какими процессами определяется порядок кинетики ТСЛ?

6.5.9. Как оценить показатель кинетики ТСЛ по внешнему виду пиков?

6.5.10. Какой из предложенных методов расчета энергетической глубины центра захвата имеет более высокую степень точности?

6.6. Пояснения к работе

6.6.1. Механизмы люминесценции

Люминесценция как физическое явление хорошо известна благодаря ее многочисленным и важным техническим применениям. Свечение экранов телевизоров и радиолокаторов, осциллографов и электронных микроскопов, рентгеновских экранов и люминесцентных ламп - все это различные примеры люминесценции. В этих и ряде других приборов и устройств используется способность светящихся веществ - люминофоров - трансформировать тот или иной вид энергии в видимый свет или, реже, в ультрафиолетовое или инфракрасное излучение.

Люминесценция представляет собой спонтанное электромагнитное излучение, возникающее в диэлектрических и полупроводниковых материалах при переходах носителей зарядов (электронов или дырок) с уровней большей энергии на уровни с меньшей. Такие переходы, сопровождающиеся испусканием квантов света, называются излучательными. Свечение материалов под действием тепла, или термолюминесценция, обусловлено наличием в нем ничтожных количеств посторонней примеси (активатора) или дефектов кристаллической решетки, создающих в веществе центры захвата и центры свечения.

Принципиальная возможность образования в одном и том же кристалле нескольких типов центров вытекает из рассмотрения атомной структуры материалов. Эти центры представляют собой точечные дефекты - нарушения периодичности кристалла в пределах одной или нескольких элементарных ячеек: 1) примесь в узле решетки; 2) примесь в узле решетки по соседству с точечными дефектами матрицы; 3) примесь в междоузлии; 4) электроны и

дырки, локализованные на вакансиях и агрегатах; 5) примесь у линейных и двумерных дефектов решетки; 6) электроны и дырки, локализованные вблизи точечных дефектов, и аномальные состояния электронной системы кристалла. В общем случае точечные дефекты могут быть собственными (нарушения кристаллической решетки, в состав которых не входят инородные атомы) и примесными.

Для объяснения механизмов люминесценции пользуются зонной энергетической моделью твердого тела. Обычно рассматриваются две соседние зоны (рис. 6.1): последняя заполненная (валентная зона ВЗ) и первая свободная (зона проводимости ЗП). В запрещенной области энергий между заполненной зоной и свободной зоной располагаются локальные уровни, обусловленные дефектами кристаллической решетки.

При возбуждении кристалла (облучением УФ светом, рентгеновскими лучами, гамма-излучением, электронной бомбардировкой и т.д.) электрон может быть возбужден в зону проводимости с состояний валентной зоны или с локальных уровней точечных дефектов (рис. 6.1,а, переходы 1,2,3). В последнем случае происходит ионизация точечных дефектов (переходы 2,3).

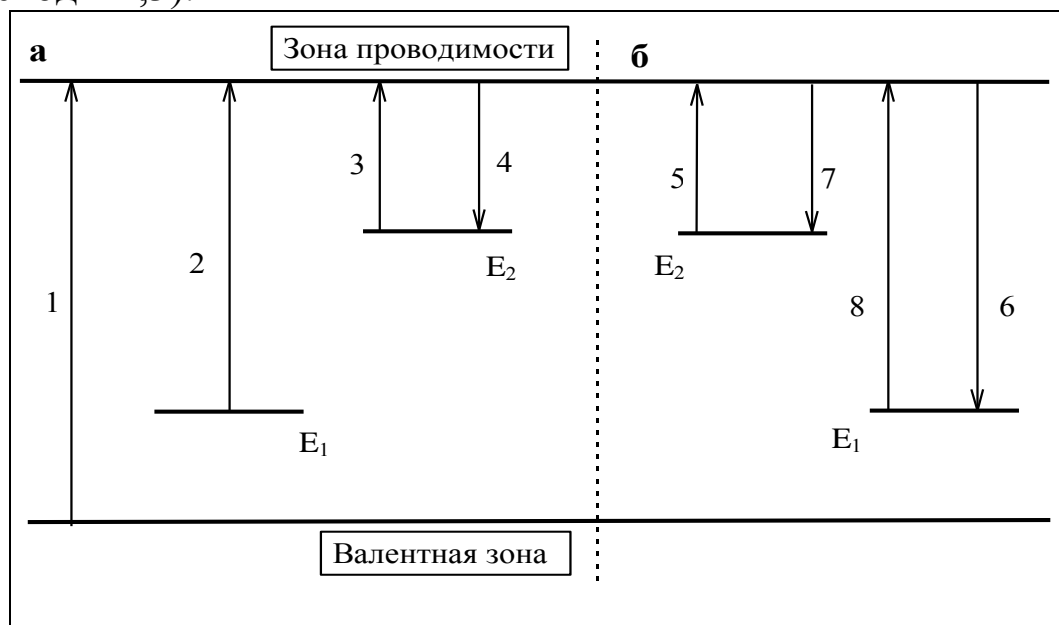


Рисунок 6.1 – Зонная схема кристалла:

а) стадия возбуждения, б) стадия ионизации и рекомбинации

Электрон, попавший в ЗП, теряет связь с атомом, которому он принадлежал ранее, и перемещается по кристаллу до тех пор, пока

не встретит какое-либо нарушение решетки, например, образованный активатором дефект, также потерявший свой электрон - ионизовавшийся. Рекомбинируя с таким ионизированным центром, электрон отдает избыток энергии в виде фотона (излучательный переход 4) либо тепла (безызлучательный переход 4). Процесс, сопровождающийся ионизацией (распадом) центров захвата с последующей излучательной рекомбинацией, называют рекомбинационной люминесценцией. (Люминесценция, вызванная внутрицентровыми переходами и не сопровождающаяся переносом носителей заряда, называется нерекомбинационной или внутрицентральной люминесценцией).

Конечной стадией возбуждения кристалла является состояние, когда глубокие центры ионизованы, а оторванные от них электроны захвачены ловушками (более мелкими центрами). Такое состояние кристалла называется возбужденным. Глубокие ионизованные центры, способные принять электрон (дырку) с излучением кванта света, называют центрами свечения, а центры, электронные состояния которых были заселены, - ловушками или центрами захвата. Локализованные на ловушках заряды могут освобождаться различными способами. Один из них - термическое освобождение (рис. 6.1,б, переход 5) с последующей излучательной рекомбинацией (переход 6). Такой процесс называется термостимулированной люминесценцией и является одним из видов рекомбинационной люминесценции.

В общем случае в механизме термолюминесценции одновременно участвуют три типа электронных и дырочных центров: 1) центры захвата (ловушки) электронов или дырок; 2) центры электронно-дырочной рекомбинации; 3) центры свечения. Центрами электронно-дырочной рекомбинации называются любые центры, с которыми соединяются освобожденные носители заряда, вне зависимости от того сопровождается ли такое взаимодействие выделением тепла или света. Во многих случаях центры рекомбинации одновременно являются и центрами свечения.

6.6.2. Особенности люминесценции кристаллофосфоров

Среди люминесцирующих веществ кристаллофосфоры выделяются своим длительным послесвечением, т.е. свечением, остающимся после прекращения подачи возбуждающей энергии.

Это обстоятельство обусловлено наличием в кристаллофосфоре центров, характеризующихся высоким сечением (большой вероятностью) повторного захвата (переход 7).

Высвечивание таких центров осуществляется более медленно, поскольку наличие обратных переходов снижает общее число распавшихся центров данного типа. Более того, такие центры могут с большой вероятностью захватывать электроны, освободившиеся с более глубоких ловушек (после перехода 8 - переход 7). А поскольку их энергетическая глубина (расстояние уровня захвата E_2 от ЗП) невелика, то попавший в такую ловушку электрон может быть снова освобожден тепловыми колебаниями (переход 5). Освобожденные электроны либо претерпевают повторный захват (переход 7), либо соединяются с ионизированными центрами свечения (переход 6). Таким образом возникает длительное рекомбинационное свечение. Такое свечение - фосфоресценция - продолжается до тех пор, пока не освободятся и не прорекомбинируют на центрах свечения все захваченные на ловушках электроны.

Следует заметить, что рассмотренная модель процесса фосфоресценции является весьма упрощенной, поскольку в реальных случаях необходимо учитывать также движение дырок и наличие электронно-дырочных ловушек различного сорта.

6.6.3. Основные параметры центров захвата и центров свечения

Один из методов исследования центров захвата основан на регистрации кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ), показывающих изменение интенсивности свечения при равномерном повышении температуры $J(T)$. Такая зависимость имеет вид кривой с максимумами (рис. 6.2,а). Последовательное нарастание и спадание яркости свечения является следствием конкуренции процессов быстрого роста с температурой вероятности освобождения локализованных электронов и быстрого в связи с этим уменьшения числа оставшихся заполненных ловушек данного типа. Максимумы или пики на этих кривых соответствуют определенным ловушкам, освобождение электронов или дырок из которых при температуре, отвечающей пику ТСЛ, происходит с наибольшей скоростью.

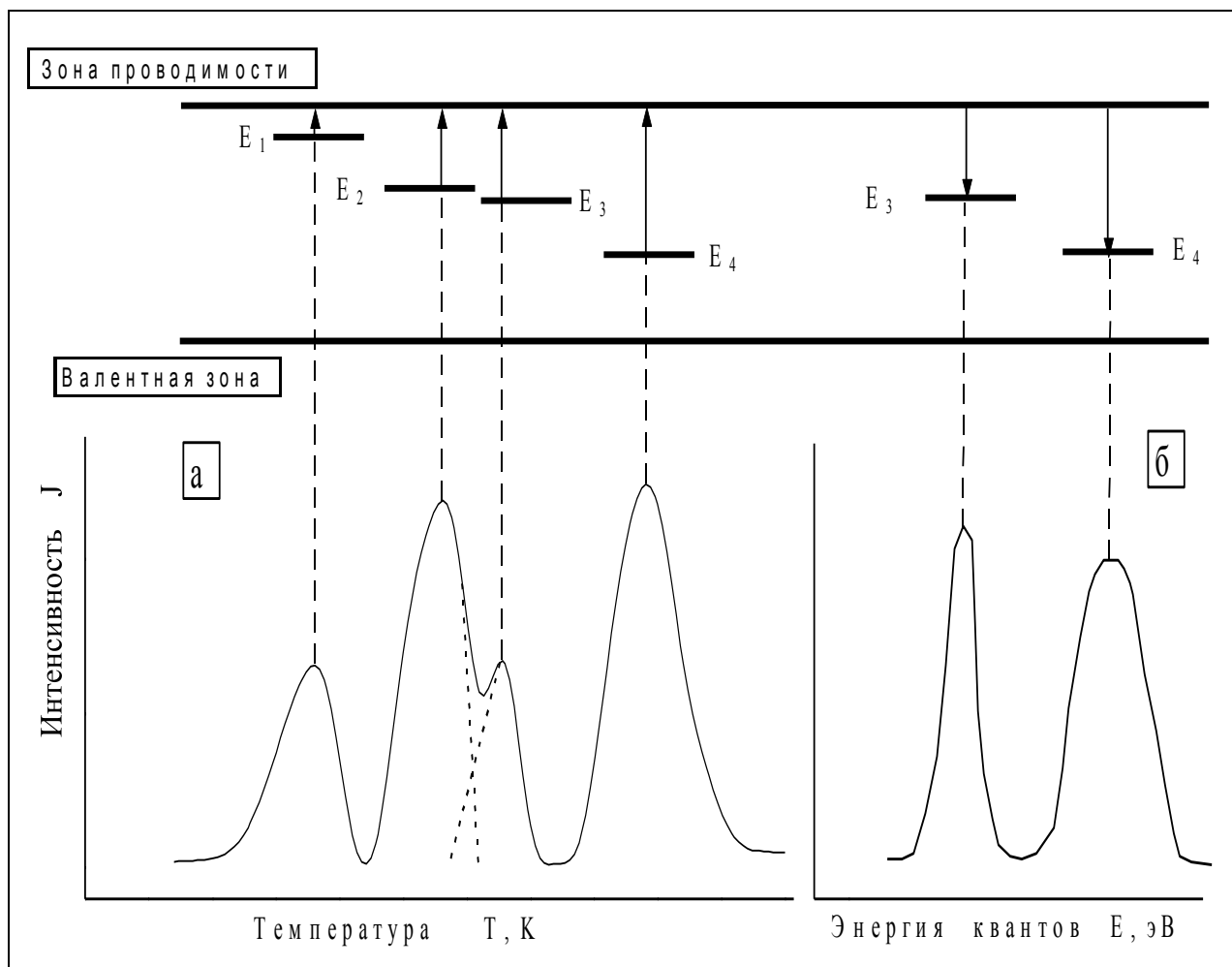


Рисунок 6.2 – Кривая ТСЛ (а) и соответствующие температурным пикам состояния центров захвата, спектр излучения ТСЛ (б) и соответствующие максимумам люминесценции состояния центров свечения

Интерпретация кривых ТСЛ основана на предположении, что весь процесс, начиная с выхода электрона из центра захвата и кончая последующим излучением света, в простейшем случае является термически активированным процессом первого порядка, для которого вероятность p в единицу времени пропорциональна фактору Больцмана

$$p = p_0 \exp\left(\frac{-E}{kT}\right), \quad (6.1)$$

где E - энергия термической активации (энергетическая глубина ловушки), p_0 - частотный фактор - величина, пропорциональная частоте эффективных соударений, способных выбросить электроны из ловушек; обычно p_0 колеблется в пределах

$10^8 - 10^{12} \text{ с}^{-1}$ и имеет определенное значение для каждого центра захвата, k - постоянная Больцмана; T - температура в градусах Кельвина. Физический смысл величины p определяется выражением $p=1/t$, где t - среднее время пребывания электронов в ловушке.

Очевидно, что чем больше энергетическая глубина ловушки E , тем при более высоких температурах проявляется соответствующий пик на кривой термовысвечивания (рис. 6.2,а). Интегральная интенсивность пика ТСЛ (площадь под пиком) характеризует плотность электронных состояний, с которых освобождаются электроны, или, иначе говоря, концентрацию центров захвата соответствующего типа.

Вместе с тем, кривые ТСЛ не несут прямой информации о природе и свойствах центров свечения. Действительно, при возбуждении электрона в ЗП он может излучательно перейти на любые незаселенные энергетические уровни. Энергия излучательных переходов на состояния центров свечения определяет энергию квантов испускаемого света, поэтому каждому пику кривой ТСЛ (рис. 6.2,а) могут соответствовать несколько спектральных полос термолюминесценции (рис. 6.2, б). Другими словами, отдельный пик на кривой ТСЛ может иметь весьма сложный спектральный состав излучения.

Спектры излучения ТСЛ записывают при температуре конкретного пика кривой ТСЛ в виде зависимости интенсивности свечения от энергии (длины волны) излучаемых квантов (рис. 6.2, б). Каждому типу излучательных переходов отвечает определенный максимум в спектре излучения ТСЛ. Интегральная интенсивность спектрального максимума характеризует концентрацию соответствующих центров свечения.

6.6.4. Кинетика процесса ТСЛ

Рассмотрим кинетику мономолекулярного процесса ТСЛ, когда вероятность рекомбинации свободного носителя заряда намного больше вероятности повторного захвата. Пренебрегая повторной локализацией освобожденных зарядов, изменение концентрации свободных и локализованных зарядов n можно выразить следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -pn. \quad (6.2)$$

Поскольку нас интересует зависимость интенсивности свечения от температуры, необходимо заменить переменные в левой части уравнения

$$\frac{dn}{dT} = \frac{dn}{dt} \left(\frac{dn}{dT} \right)^{-1}. \quad (6.3)$$

При условии постоянства скорости нагрева $m = dT / dt = const$ с учетом уравнения (6.3) имеем

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{p_0}{\mu} n \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (6.4)$$

Интегрируя (6.4), получаем общее количество освобожденных зарядов

$$n = n_0 \exp\left[-\frac{p_0}{\mu} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (6.5)$$

где n_0 - количество локализованных зарядов при T_0 (начальной температуре). Поскольку интенсивность люминесценции пропорциональна dn / dt ,

$$J = -\alpha \frac{dn}{dt}, \quad (6.6)$$

то, согласно выражениям (6.4), (6.5) и (6.6),

$$J = \alpha n_0 p_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \exp\left[-\frac{p_0}{\mu} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT\right], \quad (6.7)$$

где a - квантовый выход рекомбинационной люминесценции (отношение числа квантов, излучаемых при рекомбинации, к общему их числу).

Заметим, что полученное выражение (6.7) определяет интенсивность ТСЛ лишь в случае мономолекулярного процесса. В более общем случае кинетика процесса ТСЛ является немономолекулярной и описывается уравнением

$$J = -\frac{dn}{dt} = p \frac{n^l}{\mu} e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (6.8)$$

где l - показатель кинетики процесса ТСЛ ($l = 1$ - мономолекулярный процесс, $l = 2$ - бимолекулярный). В частности,

для бимолекулярного процесса, когда вероятность повторного захвата электронов ловушками гораздо больше вероятности рекомбинации, затухание свечения будет происходить более медленно по законам бимолекулярной реакции, т.е. пропорционально квадрату концентрации возбужденных центров.

6.6.5. Способы определения параметров центров захвата

Для конкретного типа центров захвата порядок кинетики процесса термолюминесценции может быть определен по форме максимума ТСЛ. В отсутствие повторного захвата электронов быстрый распад ловушек определенного сорта приведет к более крутому виду высокотемпературной части максимума ТСЛ. При повторном захвате освобожденных электронов ловушки опустошаются более медленно, что приводит к более пологому виду высокотемпературной части максимума ТСЛ. Установлено, что

$$\text{если } \frac{S_m}{S_o} = 0,38, \quad \text{то} \quad l = 1, \quad (6.9)$$

$$\text{если } \frac{S_m}{S_o} = 0,52, \quad \text{то} \quad l = 2,$$

где S_m - площадь пика со стороны высоких температур; S_o - общая площадь пика ТСЛ (рис. 6.3).

На основе уравнения (6.2) предложен ряд методов определения параметров центров захвата. Часть методов использует отдельные элементы кривой ТСЛ, другие - всю кривую и имеют в связи с этим различную степень точности.

6.6.6. Метод Урбаха

(использует спадающую часть пика ТСЛ):

$$E = kT_m^2 \cdot \frac{J_m}{S_m}; \quad l = 1; \quad (6.10)$$

$$E = 2kT_m^2 \cdot \frac{J_m}{S_m}; \quad l = 2;$$

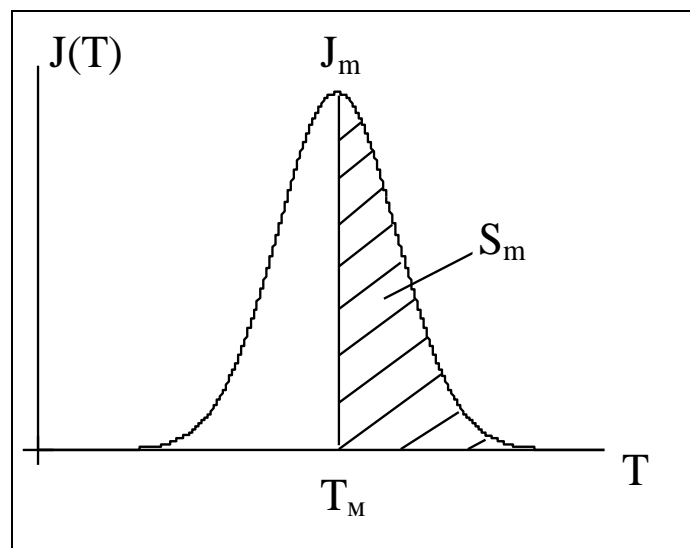


Рисунок 6.3 – Иллюстрация метода Урбаха

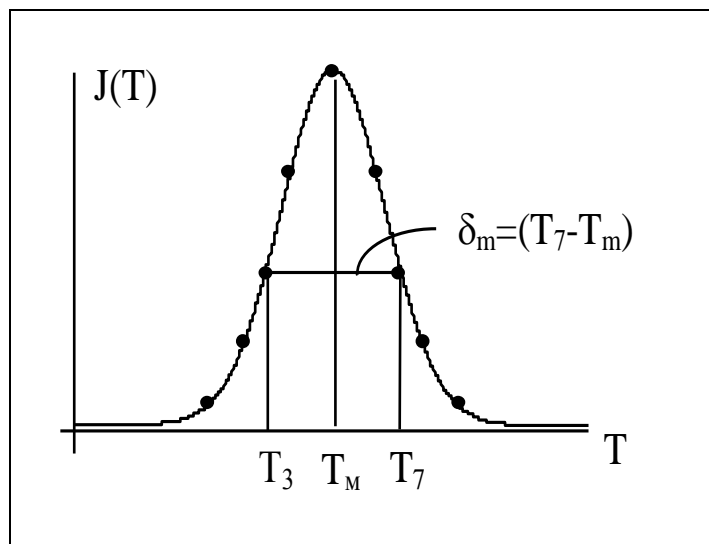


Рисунок 6.4 – Иллюстрация метода Лущика

$S_m = S_0 \times d_0 / d_m$, где S_0 , d_0 , d_m - соответственно площадь под пиком, ширина и полуширина пика на полувысоте (рис. 6.4). При этом $\delta_m = (T_7 - T_m)$, $\delta_0 = (T_7 - T_3)$, а S_0 - определяется при вычислениях в методе 3. T_m - определяется в градусах Кельвина.

6.6.7. Метод Лущика

(использует спадающую часть пика ТСЛ, рассматривает пик в приближении треугольника):

$$E = \frac{kT_m^2}{\delta_m} ; \quad l = 1;$$

(6.11)

$$E = \frac{2kT_m^2}{\delta_m} ; \quad l = 2;$$

где δ_m - полуширина пика со стороны высоких температур (рис. 6.4).

T_m - определяется в градусах Кельвина.

6.6.8. Метод расчета по полному пику
Прологарифмируем уравнение (6.10)

$$\ln \frac{J(T)}{n^l} = -\frac{E}{kT} + \ln \frac{p_o}{\mu} . \quad (6.12)$$

Полученное уравнение (6.12) - это уравнение прямой в координатах, представленных на рис. 6.6. Учитывая, что концентрация центров захвата при заданной температуре $n \sim S(T)$, (рис. 6.5), получаем, что глубина ловушки E может быть определена как тангенс угла наклона прямой $\ln \frac{J(T)}{S^l(T)} = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (рис. 6.6). Причем величина $S(T)$ определяется как площадь под экспериментальной кривой $J(T)$ со стороны высоких температур (рис. 6.5). Если нет возможности рассчитать $S(T)$ с помощью компьютерной методики, требуемую площадь можно определить посредством планиметрирования. Для расчета величины E можно использовать J и S в относительных единицах, т.к. численный множитель под знаком логарифма не будет влиять на наклон прямой, соответствующей уравнению (6.12).

Если процесс имеет первый порядок кинетики ($l = 1$), то может быть также определен частотный фактор p_o :

$$p_o = \mu \frac{E}{kT_m^2} e^{\frac{E}{kT_m}} \quad (\text{метод Урбаха}), \quad (6.13)$$

$$p_o = \frac{\mu}{\delta_m} e^{\frac{T_m}{\delta_m}} \quad (\text{метод Лущика}). \quad (6.14)$$

В случае второго порядка кинетики частотный фактор может быть определен лишь при известной начальной концентрации соответствующих центров.

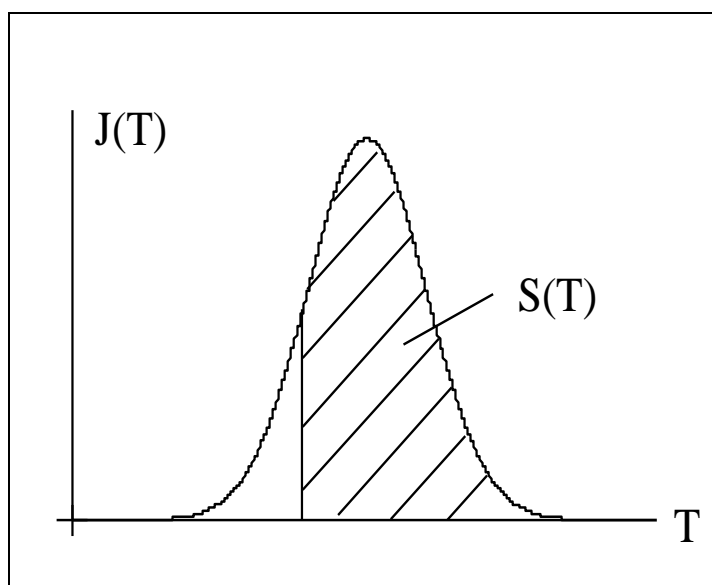


Рисунок 6.5 – Иллюстрация определения зависимости $S(T)$

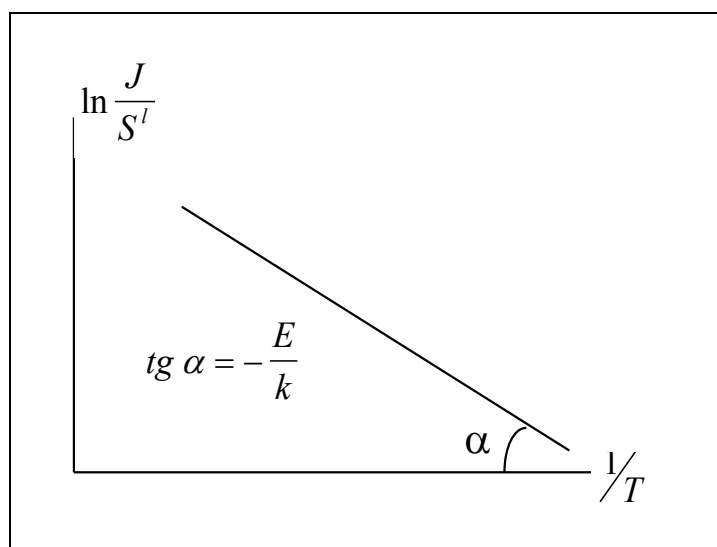


Рисунок 6.6 – Иллюстрация определения энергетической глубины ловушки

Следует подчеркнуть, что в общем случае положение максимума термовысвечивания зависит от скорости нагрева m . Это обусловлено тем, что освобождение электронов с ловушек происходит с определенной скоростью. Чем больше μ , тем выше температура, отвечающая той или иной степени опустошения ловушек, и, следовательно, тем выше T_m . Вместе с тем энергетическая глубина ловушки - это константа центра, которая определяется как температурным положением максимума, так и шириной пика.

7. Изучение фазового перехода в сегнетоэлектриках.

7.1. Цель работы

7.1.1. Ознакомление с методами изучения фазового перехода на примере сегнетоэлектрика ТГС.

7.1.2. Экспериментальное определение температурной зависимости параметра упорядочения при фазовом переходе второго рода и вычисление коэффициента в разложении Ландау.

7.2. Исследуемые приборы

При выполнении работы используются: блок задания переполяризующего напряжения, осциллограф, самописец, программируемый калькулятор, а также кассета с исследуемым образцом.

7.3. Программа работы

7.3.1. Снять температурную зависимость изменения формы петли диэлектрического гистерезиса в процессе фазового перехода.

7.3.2. Измерить температурную зависимость спонтанной поляризации кристалла ТГС.

7.3.3. Определить температуру Кюри T_c .

7.3.4. Получить зависимость вида $P_s^2 = f(T_c - T)$.

7.3.5. Рассчитать коэффициент b в разложении Ландау.

7.3.6. Результаты оформить в виде графиков. Коэффициент b представить в виде $b = b \pm \Delta b$.

7.4. Методические указания по выполнению работы

7.4.1. Измерение петли диэлектрического гистерезиса.

- Проверить подключение элементов схемы.
- Включить осциллограф и блок переполяризующего напряжения. Время прогрева 5 минут.
- Изменяя величину переполяризующего напряжения добиться насыщенной петли гистерезиса. Ручками усиления по каналам X и Y осциллографа обеспечить

максимальный размах петли на экране осциллографа.
Зарисовать петлю гистерезиса с помощью кальки.

7.4.2. Измерение температурной зависимости параметра упорядочения - спонтанной поляризации.

- Включить двухкоординатный самописец. Время прогрева 5 мин.
- Установить "ноль" на шкалах "X" и "Y" соответственно.
- Убедиться, что изменение петли на экране осциллографа сопровождается соответствующим смещением каретки самописца по оси "Y".
- Включить блок питания, обеспечивающий нагрев кристалла.
- При температуре 35⁰ С (отсчет температуры ведется по шкале "X" двухкоординатного самописца) зарисовать петлю гистерезиса с помощью кальки с экрана осциллографа.
- При превращении петли гистерезиса в линейную зависимость, которая фиксируется на экране осциллографа, и одновременном обращении в нуль спонтанной поляризации (каретка самописца смещается на нулевую отметку по шкале "Y") выключить блок нагрева.
- Зарисовать зависимость $P_s(E)$ с помощью кальки с экрана осциллографа для температуры фазового перехода.
- Из полученного на самописце $P_s(T)$ определить температуру фазового перехода - температуру Кюри.

7.4.3. Расчет коэффициента b в разложении Ландау.

- Построить график зависимости $P_s^2(T_c - T)$, используя экспериментальную зависимость $P_s(T)$ в линейной зависимости построенной функции.
- Используя известные значения величины P_s спонтанной поляризации кристаллов ТГС и константы Кюри C (см. п. 7.7) определить из формулы (7) значение коэффициентов b в разложении Ландау.
- Измерения по п.п.4.2.5 - 4.3.2 повторить трижды.

- Определить погрешность измерения: $\Delta\beta = \sqrt{\left(\frac{\partial\beta}{\partial a}\right)^2} \Delta a$,
где a - тангенс угла наклона зависимости $P_s^2(T_c - T)$.
- Результат представить в виде $b = b \pm \Delta b$.

7.5. Контрольные вопросы

7.5.1. Что такое полиморфизм? Какова физическая причина фазового перехода в твердом теле?

7.5.2. В чем отличия фазовых переходов первого и второго рода?

7.5.3. Полярные диэлектрики: линейные пьезоэлектрики и сегнетоэлектрики. общие признаки и отличия.

7.5.4. Основные признаки и элементы описания сегнетоэлектрических фазовых переходов второго рода.

7.5.5. Метод Сойера-Тауэра как основа для экспериментального изучения фазовых переходов в сегнетоэлектриках.

7.5.6. Почему сегнетоэлектрики выбраны как объект для изучения фазовых переходов?

7.5.7. Основные свойства изучаемого сегнетоэлектрика ТГС.

7.6. Пояснения к работе

7.6.1. Вещество в твердом состоянии может находиться в различных фазах, соответствующих разным кристаллическим модификациям. Это явление называется полиморфизмом. В каждой фазе кристалл характеризуется определенной симметрией в расположении атомов вещества. Изменение симметрии приводит к изменению его физических свойств. Устойчивость данной кристаллической модификации связана с энергетической выгодностью того или иного расположения структурных элементов. При изменении внешних условий (температуры, механических напряжений, электрического поля) возможна спонтанная перестройка элементов структуры - фазовый переход. Различают фазовые переходы первого и второго рода. Фазовые переходы первого рода характеризуются скачкообразным

изменением кристаллической структуры. При этом физические свойства представляющие первую производную от термодинамического потенциала также изменяются скачком: энтропия, объем, электрическая поляризация, магнитная индукция и др. В случае фазовых переходов второго рода расположение атомов изменяется непрерывным образом, непрерывно изменяются первые производные, но терпят разрыв вторые производные от термодинамического потенциала, намагниченность, диэлектрическая проницаемость, модуль упругости, пироккоэффициент и т.п. Для описания кристалла претерпевающего фазовый переход второго рода Л.Д. Ландау ввел внутренний параметр кристалла, названный им параметром упорядочения. В простейшем случае им может быть величина смещения атомов.

7.6.2. Фазовые переходы могут иметь место во всех типах твердых тел: металлах, полупроводниках и диэлектриках. Среди 32 кристаллографических классов диэлектриков особое место занимают полярные диэлектрики. Эти кристаллы не имеют центра симметрии и характеризуются особым полярным направлением. К ним относятся точечные группы симметрии: 1, 2, 3, 4, 6m, 2mm, 3m, 4mm, 6mm. Их основное отличие от других классов диэлектриков - существование макроскопического электрического дипольного момента в отсутствии внешнего электрического поля, т.е. существование спонтанной (самопроизвольной) поляризации. Такие кристаллы называются пирозлектриками. Они делятся на две группы: сегнетоэлектрики и линейные пирозлектрики. В линейных пирозлектриках спонтанная поляризация не исчезает вплоть до плавления кристалла, и ее направление не может быть изменено внешним полем. В сегнетоэлектриках характерно наличие доменной структуры (областей с различным направлением полярной оси), возможности реверсирования спонтанной поляризации внешним полем и существование фазового перехода.

7.6.3. Сегнетоэлектрический фазовый переход представляет собой процесс изменения симметрии кристалла. В результате чего происходит исчезновение спонтаннополяризованного состояния и кристалл становится линейным диэлектриком (параэлектриком). Температура фазового перехода в сегнетоэлектриках называется температурой Кюри.

7.6.4. Теория фазовых переходов Л.Д. Ландау применительно к сегнетоэлектрикам была развита В.Л. Гинзбургом и А.Ф. Девошним. Роль параметра упорядочения играет поляризация P . В окрестности точки фазового перехода, вследствие малости P свободная энергия системы может быть разложена в ряд по степеням поляризации:

$$F = F_0 + \frac{1}{2}\alpha P^2 + \frac{1}{4}\beta P^4 + \frac{1}{6}\gamma P^6 \quad (7.1)$$

где F_0 - свободная энергия кристалла в неполярной параэлектрической фазе, для которой поляризация $P=0$, α , β , γ - коэффициенты разложения. В разложении присутствуют только члены с четными степенями поляризации, т.к. свободная энергия не должна зависеть от направления вектора полярной оси. При фазовом переходе второго рода можно ограничиться членами четвертого порядка. Известно, что в состоянии равновесия свободная энергия имеет минимум. т.е.

$$\frac{\partial F}{\partial P} = \alpha P + \beta P^3 = 0 \quad (7.2)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial P^2} = \alpha + \beta P^2 = 0 \quad (7.3)$$

Из приведенных соотношений следует два решения:

$$(1) P_s = 0 \quad (2) P_s^2 = -\alpha/\beta \quad (7.4)$$

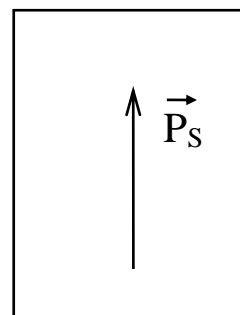
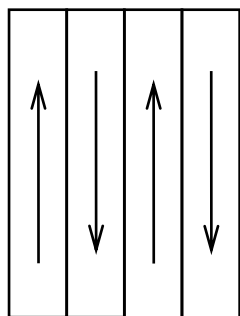
В точке фазового перехода $P = 0$ и значит при температуре Кюри T_c $\alpha=0$. В окрестности T_c предполагается, что α линейно зависит от температуры

$$\alpha = \alpha'_c (T - T_c) \quad (7.5)$$

где

$$\alpha'_c = \left. \frac{\partial \alpha}{\partial T} \right|_{T=T_c} \quad (7.6)$$

В теории показывается, что $\alpha'_c = 4\pi/C$, где C - константа Кюри, значение которой в основном определяется типом фазового перехода.



а) полидоменное состояние

б) монодоменное состояние

Рисунок 7.1 – Доменная структура сегнетоэлектрика

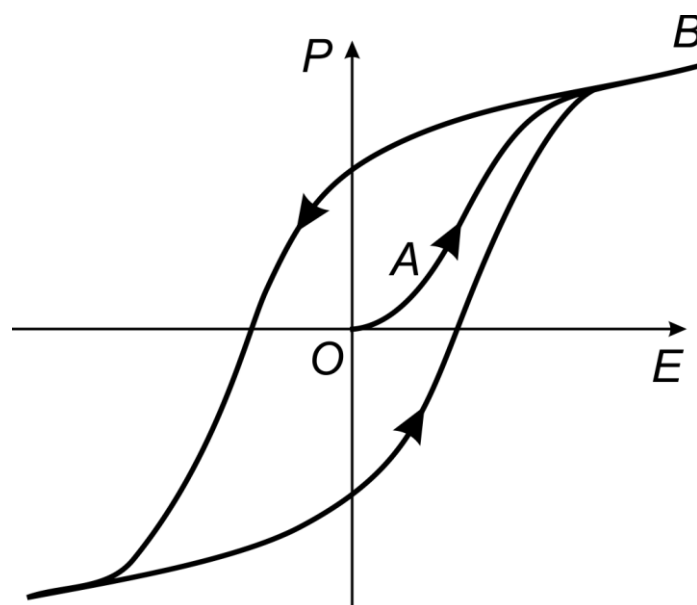


Рисунок 7.2 – Петля диэлектрического гистерезиса

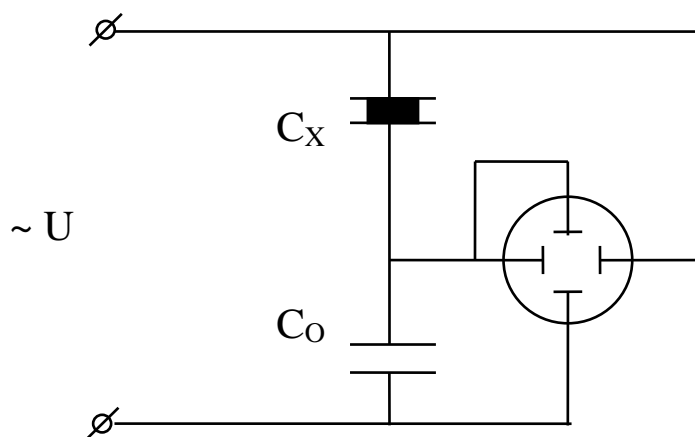


Рисунок 7.3 – Схема для наблюдения петли диэлектрического гистерезиса

Тогда из (7.4) и (7.5) получим:

$$P_s^2 = \frac{4\pi}{\beta C} (T_c - T) \quad (7.7)$$

Из (7.7) следует параболическая зависимость спонтанной поляризации P от температуры. Выражение (7.7) позволяет определить значение коэффициента b в разложении Ландау-Гинсбурга-Девоншира.

7.6.5. Экспериментальное подтверждение теории фазовых переходов второго рода сводится в частности, к измерению температурной зависимости спонтанной поляризации изучаемого сегнетоэлектрика. Как уже было отмечено, сегнетоэлектрический кристалл в равновесном состоянии разбит на домены - области, имеющие различное напряжение спонтанной поляризации (рис. 7.1,а) и полная поляризация равна нулю. Если приложить к кристаллу слабое электрическое поле E , которое не в состоянии переориентировать ни один из доменов, то связь между P и E окажется квазилинейной и кристалл будет вести себя как обычный диэлектрик. Этот процесс изображен на рис. 7.2 участком ОА. При увеличении напряженности поля до необходимых значений домены, в которых направление P_s противоположно E , будут переориентироваться и кристалл становится монодоменным (рис. 7.1, б). Монодоменному состоянию соответствует поляризация насыщения (рис. 7.2, В). При уменьшении поля часть доменов останутся ориентированными в прежнем направлении - образуется остаточная поляризация. В переменном поле можно наблюдать петлю диэлектрического гистерезиса, характерную только, для келейных диэлектриков - сегнетоэлектриков (рис. 7.2). Отрезок ОЕ представляет собой величину спонтанной поляризации.

7.6.6. Для наблюдения петли диэлектрического гистерезиса используется метод Сойера-Тауэра. Упрощенная схема измерения представлена на рис. 7.3. Схема питается от источника переменного напряжения частотой 50 Гц. Напряжение с сегнетоэлектрика C_x подается на горизонтально отклоняющие пластины, т.е. отклонение луча на экране в горизонтальном направлении пропорционально величине поля E , приложенного к кристаллу. Линейный конденсатор C_0 соединен с кристаллом C_x последовательно, поэтому падение напряжения на C_0 пропорционально поляризации

кристалла C_x . Это напряжение подается на вертикально отклоняющие пластины. При нагреве сегнетоэлектрика спонтанная поляризация уменьшается, что фиксируется по изменению параметров петли диэлектрического гистерезиса, а именно, отрезок ОЕ численно равный P_s постепенно уменьшается с ростом температуры при $T = T_c$ $P_s = 0$. В точке фазового перехода петля гистерезиса превращается в прямую линию, характерную для линейных диэлектриков. Таким образом, применяемый в данной работе метод Сойера-Тауэра позволяет определить температуру Кюри, снять экспериментальную зависимость $P_s(T)$ и вычислить коэффициент b в разложении Ландау. Зависимость $P_s(T)$ записывается на двухкоординатном самописце.

7.6.7. Сегнетоэлектрики - нелинейные диэлектрики. Они обладают широкими функциональными возможностями, связанными с существованием в них пиро-, пьезоактивности, высокой диэлектрической проницаемости, электрооптического эффекта. На основе этих кристаллов создаются приемники инфракрасного диапазона, акустические и гидроакустические устройства, системы акустооптики, акустооптоэлектроники, оптической связи и локации, преобразователи света, параметрические усилители сверхвысокочастотного диапазона и т.д.

7.6.8. В настоящей работе изучаются кристаллы сегнетоэлектрика триглицинсульфата (ТГС), формула соединения $(NH_2 \times CH_2 \times COOH)_3 \times H_2SO_4$. Сегнетоэлектрические свойства ТГС обнаружены в 1956 г. Маттиасом. Кристалл ТГС испытывает фазовый переход второго рода сегнетоэлектрическая фаза типа порядок-беспорядок. При этом происходит изменение симметрии, полярная точечная группа 2 моноклинной системы переходит в centrosymmetricную точечную группу $2/m$. Температура Кюри $T_c = 49^\circ C$, спонтанная поляризация $P_s = 3,0 \cdot 10^6$ Кл \times см $^{-2}$, константа Кюри $C = 3,2 \times 10^5$ К.

8. Пироэлектрический эффект в полярном диэлектрике.

8.1. Цель работы:

8.1.1. Ознакомление с методом изучения пироэлектрического эффекта.

8.1.2. Экспериментальное определение температурных зависимостей пирокоэффициента и спонтанной поляризации, расчет пирокоэффициента, определение температуры Кюри.

8.2. Теоретическая часть

8.2.1. Среди широкого круга диэлектриков существуют кристаллы, которые в отсутствии электрического поля обладают собственным макроскопическим электрическим дипольным моментом - спонтанной поляризацией.

Основным кристаллографическим признаком для них является такое построение атомов, когда в решетке возникает асимметрия в распределении электрических зарядов. Спонтанная поляризация наблюдается в кристаллах, относящихся к десяти полярным группам точечной симметрии: 1, 2, 3, 4, 6, m, 2mm, 3m, 4mm, 6mm. Они относятся к классу полярных диэлектриков - пироэлектриков. В свою очередь пироэлектрики разделяются на два подкласса: 1) линейные пироэлектрики и 2) сегнетоэлектрики.

В линейных пироэлектриках спонтанно поляризованное состояние однородно по всему кристаллу и не исчезает вплоть до его плавления и не может быть изменено внешним полем.

Спонтанная поляризация в сегнетоэлектриках существует лишь в определенном диапазоне температур и реверсируется под действием внешнего поля. Для сегнетоэлектриков характерно наличие доменной структуры - областей с различной пространственной ориентацией вектора полярной оси.

8.2.2. При однородном изменении температуры на гранях пироэлектрика, перпендикулярных полярной оси, появляются электрические заряды противоположного знака. Происходит электризация полярного диэлектрика - пироэффект.

Пироэлектрический эффект - явление изменения спонтанного электрического дипольного момента (спонтанной поляризации) при изменении температуры пироэлектрика. Основное уравнение пироэффекта для малых однородных изменений температуры выглядит так:

$$\Delta P_s = \gamma \Delta T, \quad (8.1)$$

где ΔP_s - изменение спонтанной поляризации, ΔT - приращение температуры, γ - пирокоэффициент. Как видно из уравнения (8.1) пироэлектрический коэффициент связывает спонтанную поляризацию и температуру и является фундаментальной характеристикой полярного диэлектрика, т.к. задает связь между тепловыми и диэлектрическими характеристиками кристалла. В общем случае величина γ может быть представлена в виде:

$$\gamma = \gamma' + \gamma'', \quad (8.2)$$

где γ' - коэффициент истинного, первичного пироэффекта, обусловленного непосредственной связью спонтанной поляризации и температуры;

γ'' - коэффициент вторичного пироэффекта, связанного с пьезоэлектрической поляризацией при тепловом расширении (сжатии) кристалла.

Рассмотрим природу пироэффекта. Первичный или истинный пироэффект определяется поляризационными свойствами электронной подсистемы и решетки полярного кристалла:

$$\gamma' = Af_1\left(\frac{T}{\theta_D}\right) + Bf_2\left(\frac{T}{\theta_D}\right) + \sum_{i=1}^n C_i E\left(\frac{h\Omega_i}{2kT}\right), \quad (8.3)$$

где θ_D - температура Дебая. Выражение (8.3) учитывает вклады в коэффициент истинного пироэффекта изменения поляризации, обусловленные деформацией электронных облаков атомов пироэлектрика (f_1 - функция Борна), акустическими (f_2 - функция Дебая) и оптическими (f_3 - функция Эйнштейна) колебаниями решетки. При низких температурах зависимость $\gamma''(T)$ хорошо описывается функцией Борна, а при повышении температуры появляются дебаевские и эйнштейновские компоненты. Превышение температуры $T > 5K$ приводит к тому, что основной вклад в γ' вносят оптические решеточные моды с соответствующими

частотами Ω_i и амплитудами C_i , т.е. при комнатной температуре истинный пирозэффект кристалла определяется колебаниями решетки - спектром его оптических фононов.

Вторичный пирозэффект обусловлен появлением на полярных гранях зарядов пьезополяризационной природы, связанных с тепловой деформацией кристалла:

$$\gamma'' = d_{jk} C_{jklm} \alpha_{lm}, \quad (8.4)$$

где d_{jk} - пьезоэлектрические модули;

C_{jklm} - коэффициенты жесткости кристалла;

α_{lm} - коэффициенты теплового расширения.

Экспериментально выделить вклад в γ первичного и вторичного пирозэффекта затруднительно. Однако расчеты показывают, что в большинстве сегнетоэлектриков вторичный пироккоэффициент не вносит существенного вклада. В линейных пирозэлектриках вклад γ'' велик и может достигать 50% и выше. Значения пироккоэффициентов γ и величина γ' и γ'' для различных пироактивных кристаллов приведены в таблице 8.1

Таблица 8.1 – Значение пироккоэффициентов для различных сегнето- и пирозэлектриков (T=300 K)

Материалы	Точечная группа симметрии	Первичный пироккоэффициент $\gamma' \cdot 10^{-6}$ Кл·м ⁻² ·К ⁻¹	Вторичный пироккоэффициент $\gamma'' \cdot 10^{-6}$ Кл·м ⁻² ·К ⁻¹	Полный пироккоэффициент $\gamma \cdot 10^{-6}$ Кл·м ⁻² ·К ⁻¹
а) сегнетоэлектрики:				
Sr _{0.5} Ba _{0.5} Nb ₂ O ₆ (ниобат бария-стронция)	4mm	-529.0	-21.0	-550
ТГС (триглицинсульфат)	2	-330.0	+60.0	-270
LiTaO ₃ (Танталат лития)	3m	-178.0	+2.0	-176
LiNbO ₃ (ниобат лития)	3m	-95.9	+12.9	-83
б) линейные пирозэлектрики:				
Li ₂ SO ₄ H ₂ O (сульфат лития)	2	+60.2	+26.1	+86.3
	3m	+0.8	+3.3	+4.0
турмалин	6mm	-3.0	-1.0	-4.0
CdS (сульфид кадмия)	6mm	-3.39	-0.008	-3.4
BeO (оксид бериллия)				

8.2.3. Как видно из приведенных в таблице данных для большинства пирозлектриков пироккоэффициент $\gamma < 0$ (исключение составляют температуры сульфат лития и турмалин). Это значит, что рост температуры приводит к уменьшению спонтанной поляризации. Сама величина γ является также температурно зависимой.

Для сегнетоэлектриков существует ограниченная температурная область, в которой кристалл является спонтаннополяризованным. При превышении определенной температуры, характерной для каждого материала, в нем происходит фазовый переход. В этом случае вследствие изменения симметрии решетки сегнетоэлектрик превращается в линейный диэлектрик - параэлектрик. Температура фазового перехода называется температурой Кюри T_c . Выше T_c кристалл является неполярным.

Теория фазовых переходов второго рода Ландау – Гинзбурга - Девоншира позволяет получить следующее выражение для спонтанной поляризации:

$$P_s = \left[\frac{4\pi}{C\beta} (T_c - T) \right]^{-1/2} \quad (8.5)$$

где C - константа Кюри, β - коэффициент в разложении Ландау. Следовательно выражение для пироккоэффициента можно представить в виде:

$$\gamma = \frac{dP_s}{dT} = - \left(\frac{\pi}{\beta C} \right)^{1/2} (T - T_c)^{-1/2} \quad (8.6)$$

Выражение (8.6) показывает, что при $T = T_c$, т.е. в точке фазового перехода коэффициент неограниченно возрастает. Действительно, величина γ для кристаллов ТГС (триглицинсульфат) увеличивается в точке Кюри в 100 раз.

8.2.4. Основной признак пирозффекта - появление электрических зарядов на полярных поверхностях. Очевидно, что в цепи, соединяющей электроды нанесенные на полярные срезы, при этом должен протекать ток - пироток.

В настоящей работе определяется пироккоэффициент γ кристалла ТГС. Используется так называемый квазистатический

метод (линейное изменение температуры). Ток в цепи может быть записан как:

$$i = \frac{dQ}{dt}, \quad (8.7)$$

где Q - заряд, высвобождающийся при пирозэффекте.

С учетом площади полярной поверхности S уравнение (8.7) представим в виде:

$$i = \frac{dQ}{dt} = \frac{d}{dt}(SP_s) = S\gamma \frac{dT}{dt} = bS\gamma, \quad (8.8)$$

где $b = \frac{dT}{dt}$ - скорость изменения температуры.

Из (8.8) ясно, что, измеряя пироток можно определить температурную зависимость $\gamma(T)$. Блок-схема измерения представлена на рис. 8.1.

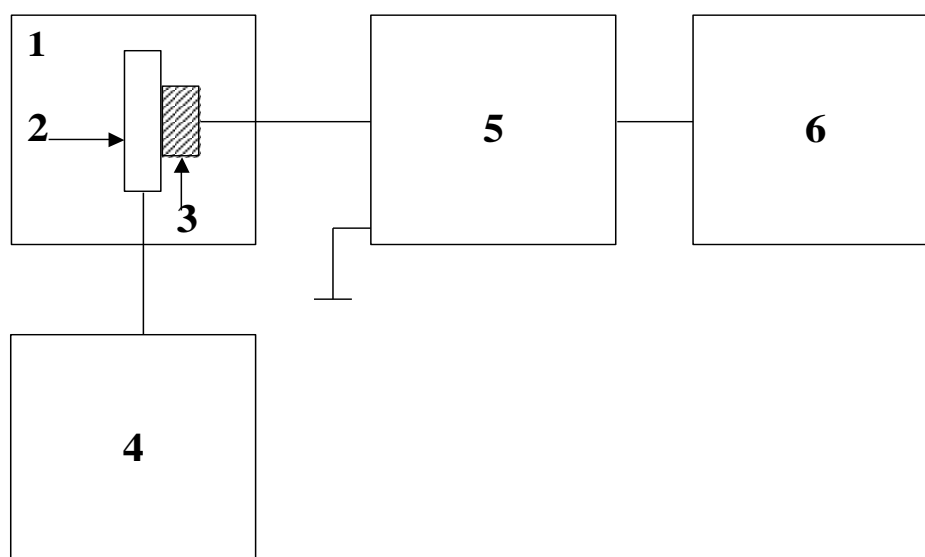


Рисунок 8.1 – Блок-схема измерения пиротока:

1 - кассета; 2 - нагреватель; 3 - образец пирозлектрика; 4 - источник питания нагревателя; 5 - электрометрический усилитель; 6 - двухкоординатный самописец.

Как следует из рисунка, образец пирозлектрика укреплен на нагревателе 2, который находится в кассете 1. Нагреватель запитывается от источника 4. Пироток усиливается электрометром 5, сигнал с которого подается на координату "Y" самописца 6. На вход "X" самописца подается термо - эдс с термопары, укрепленной вблизи образца 3. Величина пиротока определяется по формуле:

$$i = \frac{U}{K}, \quad (8.9)$$

где U - напряжение на выходе усилителя, K - коэффициент передачи усилителя. Тогда окончательное выражение для расчета пироккоэффициента:

$$\gamma = \frac{U}{KbS} \quad (8.10)$$

Так как $\gamma = \frac{dP_s}{dT}$, то, зная зависимость $\gamma(T)$ можно получить температурную зависимость $P_s(T)$:

$$P_s = \int_{T(i=0)}^T \gamma(T) dT. \quad (8.11)$$

8.2.5. В настоящей работе используется сегнетоэлектрический кристалл легированного ТГС. Температура Кюри ТГС $T_c=49^\circ\text{C}$. Площадь полярной поверхности $S=10^{-6} \text{ м}^2$, коэффициент передачи усилителя $K=0,5 \cdot 10^{10} \text{ Ом}$, скорость изменения температуры $b=0.3 \text{ К} \cdot \text{C}^{-1}$.

8.2.6. Пироэлектрические кристаллы, керамика и пленки находят необычайно широкое практическое применение. На основе пироэффекта созданы телевизионные приборы инфракрасного диапазона, которые используются для получения тепловых изображений в военной технике при наземной и космической разведке; в строительстве при приеме в эксплуатацию зданий и сооружений для поиска утечек тепла; в медицине в области раннего обнаружения рака молочной железы и при кардиологических операциях; для обнаружения лесных пожаров; калориметрии; при дозиметрии рентгеновского излучения и определении мощности потока лазерного излучения.

8.3. Описание лабораторной установки

При выполнении работы используются: электроусилитель У5-9, самописец, программируемый калькулятор, а также кассета с исследуемые образцом.

8.4. Порядок выполнения работы

8.4.1. Снять температурную зависимость пиротока $i(T)$.

8.4.2. Определить температуру Кюри.

8.4.3. Рассчитать и построить температурные зависимости пирокоэффициента и спонтанной поляризации.

8.4.4. Результаты оформить в виде графиков.

8.5. Методические указания

8.5.1. Измерение температурной зависимости пиротока:

- Проверить подключение элементов схемы (рис. 8.1).
- Включить усилитель и самописец прогресс 15 минут.
- Установить "ноль" электрометра.
- Остановить "ноль" по шкалам "X" и "Y" самописца.
- Включить источник питания нагревателя.
- Выключить источник питания после прохождения максимума пиротока.

8.5.2. Расчет пирокоэффициента.

- При известных значениях K , b , S рассчитать значение пирокоэффициента в исследуемом интервале температур по формуле (10)
- Построить зависимость $\chi(T)$.

8.5.3. Расчет спонтанной поляризации.

Используя значения пирокоэффициента, рассчитать путем графического интегрирования кривой $\chi(T)$ зависимость $P(T)$ по формуле (11).

8.5.4. Произвести повторные измерения $i(T)$ и расчеты по п.п. 9.4.2.÷9.4.3.

8.5.5. Результаты представить в виде графиков.

8.6. Вопросы и задания для самопроверки

8.6.1. Полярные диэлектрики. Линейные пироэлектрики и сегнетоэлектрики.

8.6.2. Понятие пироэлектрического эффекта. Первичный и вторичный пироэффект.

8.6.3. Какие закономерности о динамике решетки могут быть получены при изучении пироэффекта?

8.6.4. Объяснить поведение пирокоэффициента в области сегнетоэлектрического фазового перехода второго рода.

8.6.5. Описать метод экспериментального исследования пирокоэффициента.

8.6.6. Перечислить области применения пироэлектриков.

9. Фотоэлектрический эффект и работа выхода электрона.

9.1. Теоретическая часть

Фотоэлектронной эмиссией или *внешним фотоэлектрическим эффектом* называется испускание электронов поверхностью твердого тела под действием падающего на нее электромагнитного излучения.

Основные законы фотоэффекта:

1. Пропорциональность фототока i_{ϕ} интенсивности светового потока J , вызывающего фотоэффект, при условии неизменности спектрального состава излучения;
2. Наличие длинноволновой (красной) границы λ_0 области спектра излучения, вырывающего фотоэлектроны из данного фотокатода, т. е. фотоэффект возможен лишь при $\lambda < \lambda_0$;
3. Независимость кинетической энергии фотоэлектронов от интенсивности света и линейная зависимость максимальной кинетической энергии фотоэлектронов $\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max}$, вырванных из данного фотокатода светом частоты ν , от этой частоты:

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max} = a + b \cdot \nu \quad (9.1)$$

4. Безынерционность фотоэффекта.

Объяснение основных закономерностей фотоэффекта было дано на основе фотонной теории света Эйнштейном в 1905 г. Электрон с энергией $W = W_i + \delta W$ (где W_i – граница Ферми, δW – энергия теплового возбуждения электрона) в единичном акте взаимодействия поглощает фотон $h\nu$, после чего его энергия становится равной $W_i + \delta W + h\nu$.

Если импульс такого электрона будет направлен к поверхности, то, потеряв по пути энергию ΔW и преодолев потенциальный барьер W_a на поверхности, электрон может вылететь из катода. Его кинетическая энергия (рис. 9.1) будет равна:

$$\frac{mv^2}{2} = W_i + \delta W + h\nu - \Delta W - W_a \quad (9.2)$$

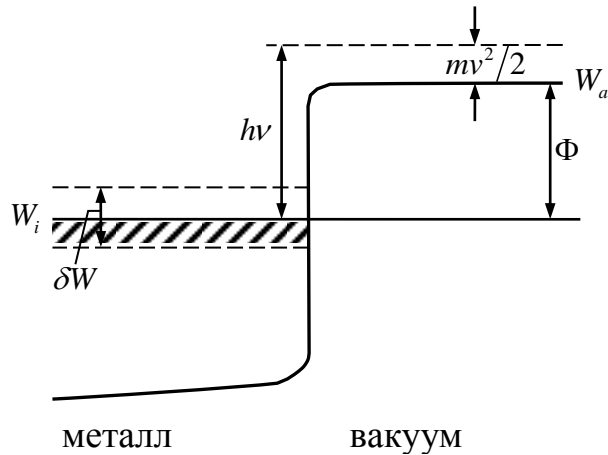


Рисунок 9.1 – Изображение значений энергии до и после поглощение фотона с энергией $h\nu$

Учитывая, что работа выхода $\Phi = W_a - W_i$ и $\frac{mv^2}{2} = \left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max}$ при

$\Delta W = 0$ получим: $\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max} = h\nu - \Phi + \delta W$ или пренебрегая δW :

$$\left(\frac{mv^2}{2}\right)_{\max} = h\nu - \Phi \quad (9.3)$$

Видно, что уравнение Эйнштейна (9.3) хорошо объясняет основные закономерности фотоэффекта. В частности, из формулы следует, что при $h\nu < \Phi$ фотоэффект невозможен. Частота $\nu_0 = \frac{\Phi}{h}$ (и соответствующая ей длина волны $\lambda_0 = \frac{c}{\nu_0}$), определяющая

наименьшую частоту фотонов, способных вырвать электрон из данного тела, называется *красной границей фотоэффекта*.

Выше было использовано понятие работы выхода Φ . Известно, что электронный газ удерживается в кристалле полем положительных ионов решетки. Потенциальная энергия электрона, находящегося в таком поле, меньше потенциальной энергии электрона вне кристалла, поэтому для его удаления за пределы тела необходимо совершить некоторую работу. В металлах при $T=0$ электроны заполняют все энергетические уровни вплоть до уровня Ферми W_i , поэтому минимальная энергия, требуемая для удаления самого быстрого электрона, равна $W_a - W_i$. Работу, которую

необходимо совершить для удаления электрона с энергией, соответствующей уровню Ферми, на такое расстояние от тела, где можно пренебречь его влиянием на электрон, называют *работой выхода*. Заметим, что работа выхода эмиттера определяется не только его составом и объемно-структурными свойствами, но и состоянием его поверхностного слоя. Образно говоря, если объем определяет «внутреннюю зонную схему» тела, в частности, положение уровня W_i , то поверхность «заведует» положением уровня W_a относительно уровней зонной схемы.

Фундаментальное уравнение Эйнштейна характеризует сущность явления фотоэлектронной эмиссии, однако его недостаточно для анализа конкретных экспериментальных данных – зависимости фототока от частоты падающего света, температурных особенностей фотоэффекта, зависимости фотоэмиссионного тока от состояния поверхности и др. Многие характерные особенности фотоэлектронной эмиссии металлов предсказывает *теория Фаулера*, которая базируется на теории электронного газа Зоммерфельда.

По Фаулеру плотность фототока из металла определяется выражением:

$$j = \alpha A_0 \cdot T^2 f(x) \quad (9.4)$$

где α – доля «горячих» электронов в металле по отношению к «холодным», эта величина пропорциональна числу падающих на единицу поверхности фотонов;

$$A_0 = \frac{4\pi m k e}{h^3} = 120 \frac{A}{\text{см}^2 \cdot \text{град}^2} \quad - \quad \text{зоммерфельдовская}$$

термоэлектронная постоянная; $x = \frac{h(\nu - \nu_0)}{kT}$;

$$f(x) = \int_{-\infty}^x \ln[1 + \exp t] dt = \begin{cases} e^x - \frac{e^{2x}}{2^2} + \frac{e^{3x}}{3^2} - \dots, & x < 0 \\ \frac{x^2}{2} + \frac{\pi^2}{6} - e^{-x} + \frac{e^{-2x}}{2^2} - \frac{e^{-3x}}{3^2} + \dots, & x > 0 \end{cases} \quad (9.5)$$

Уравнение Фаулера для плотности фототока позволяет интерпретировать спектральные характеристики фотоэффекта и влияние температуры эмиттера на фотоэмиссионный ток.

Спектральной характеристикой фотокатода называется зависимость квантового выхода фотоэмиссии от длины волны λ_0 (частоты ν_0) падающего излучения. Квантовый выход фотоэмиссии – это отношение числа падающих на поверхность фотонов к числу эмиттированных электронов. Квантовый выход возрастает с ростом частоты света ν , эта зависимость имеет вблизи красной границы квадратичный характер (рис. 9.2): $i_\phi \approx (\nu - \nu_0)^2$

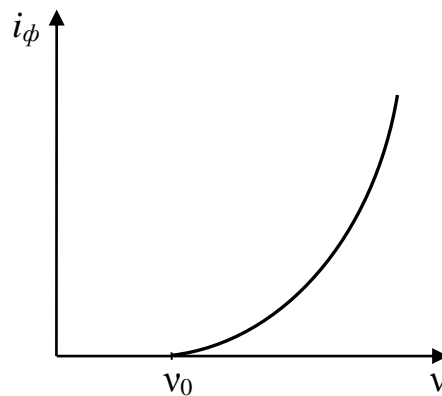


Рисунок 9.2 – Зависимость квантового выхода эмиссии от частоты фотонов

Качественно такая зависимость легко объяснима: при $\nu > \nu_0$ интервал энергий электронов, которые могут быть возбуждены светом до энергий, достаточных для вылета из фотокатода, тем больше, чем больше разность $(h\nu - h\nu_0)$. Следовательно, при увеличении частоты света (при неизменной его интенсивности, т.е. числе квантов, падающих за одну секунду на единицу поверхности) вероятность поглощения фотона увеличивается, и сила фототока возрастает. Легко проверить, что параболическая зависимость $i_\phi(\nu)$ в области $\nu \sim \nu_0$ вытекает из уравнения Фаулера для плотности фотоэмиссионного тока металлов.

Влияние температуры катода на фототок. Экспериментально установлено, что i_ϕ слабо меняется с температурой при $\nu \approx \nu_0$ и резко возрастает с увеличением T в области частот $\nu \sim \nu_0$. Поведение тока при этом таково, как будто ν_0 уменьшается с ростом температуры. Эффективная красная граница смещается с ростом T в область меньших частот (рис. 9.3), спектральная характеристика отклоняется от квадратичного закона, становясь более пологой, так что строгое определение красной границы фотоэффекта при $T \neq 0$ из зависимости $i_\phi(\nu)$ оказывается невозможным. Отсутствие

красной границы фотоэффекта при $T \neq 0$ также следует из уравнения Фаулера для фототока.

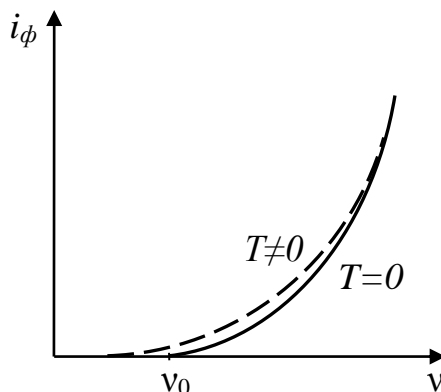


Рисунок 9.3 – влияние температуры на спектральную характеристику

На спектральные характеристики фототока (красную границу фотоэффекта) значительное влияние оказывает энергетическое состояние поверхности эмиттера, которое определяет величину работы выхода. Имеется несколько факторов, влияющих на величину работы выхода фотокатода:

- адсорбция чужеродных атомов на поверхности тела, которая приводит к искажению конфигурации электронных облаков на границе раздела металл-вакуум;
- качество механической обработки поверхности;
 - температура эмиттера (вследствие изменения вида функции распределения электронов по энергии с ростом температуры, перестройки структуры поверхности с изменением температуры, теплового расширения тела и др.).

9.2. Описание лабораторной установки

Блок-схема установки для измерения спектральных характеристик фототока поверхности исследуемых материалов приведена на рис. 9.4

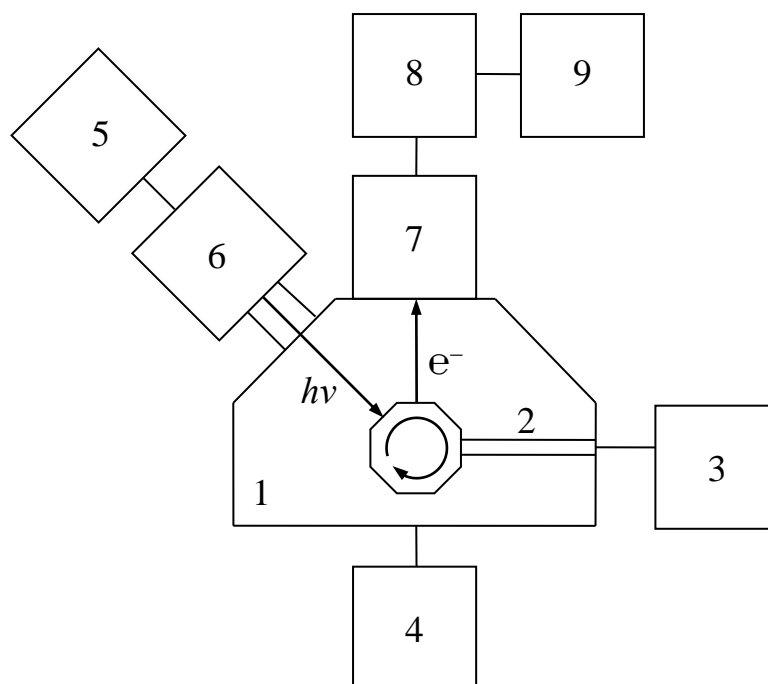


Рисунок 9.4 – Блок- схема экспериментальной установки

Установка включает в себя следующие основные узлы:

- измерительная камера (1), в которой размещены предметный столик (2), являющийся корпусом нагревателя (3);
- вакуумная система (4), обеспечивающая остаточное давление в камере $10^{-5} - 10^{-6}$ мм.рт.ст;
- устройство оптической стимуляции, состоящее из источника света ЛД-1 (5) и монохроматора ДМР-4 (6);
- блок детектирования фотоэлектронов – вторично-электронный умножитель ВЭУ-6 (7) и предусилитель (8);
- счетное устройство (9).

9.3. Цель работы

9.3.1. Изучение закономерностей внешнего фотоэлектрического эффекта.

9.3.2. Исследование спектральной характеристики фототока металлов вблизи красной границы фотоэффекта при различном расстоянии исследуемой поверхности.

9.3.3. Определение работы выхода металлов фотоэлектрическим методом.

9.4. Порядок выполнения работы

9.4.1. Снять спектральные характеристики образцов с различной механической обработкой поверхности при комнатной температуре;

9.4.2. Снять спектральную характеристику полированного образца:

- а) при 300° С;
- б) после охлаждения его до комнатной температуры.

9.4.3. Рассчитать красную границу фотоэффекта и работу выхода для всех проведенных измерений:

- а) красную границу фотоэффекта определять из зависимости $\sqrt{i_{\phi}} = f(\nu)$ по методу наименьших квадратов (см. Приложение 1).
- б) работу выхода рассчитать по формуле: $\Phi = h\nu_0$.

9.5. Методические указания

9.5.1. Определение спектральных характеристик образцов с различным состоянием поверхности после механической обработки:

- а) обработать поверхность образцов: образец № 1 – полировкой на алмазной пасте, образец № 2 – зачисткой на наждачной бумаге.
- б) установить образцы на столике вакуумной камеры, закрепив термопару на образце № 1. Протереть спиртом резиновое уплотнение камеры, закрыть крышку.
- в) включить форвакуумный насос и произвести откачку до $3 \cdot 10^{-2}$ мм.рт.ст. (5 мВ по термопарному вакууметру).
- г) включить питание магниторазрядного насоса и произвести откачку до 10^{-5} мм.рт.ст. (ток насоса 20 мА).
- д) включить источник света (ток лампы 3,2 А).
- е) подать высокое напряжение (3,2 кВ) на ВЭУ-6.
- ж) включить пересчетное устройство ПИ-4-1, установив шкалу «250».
- з) вращая барабан монохроматора, снять зависимость величины фототока от частоты падающего света, результаты занести в таблицу 1.

Таблица 9.1 – Зависимость фототока образцов с различной механической обработкой поверхности от частоты падающего света.

Делен. шкалы ДМР-4	λ , нм*	ν , с ⁻¹	Образец №1		Образец №2	
			i_ϕ , имп/с	$\sqrt{i_\phi}$	i_ϕ , имп/с	$\sqrt{i_\phi}$

* - деления шкалы барабана ДМР-4 перевести в нм с использованием прилагаемого градуировочного графика.

и) повернуть предметный столик на 120 град. и повторить измерения для образца №2 (см. пп. 3).

9.5.2. Измерение спектральных характеристик образца при различных температурах.

а) произвести нагрев образца №1 до 300°C.

б) повторить измерения по пп. 3) п. 1

в) принудительно охладить образец до комнатной температуры и повторить измерения по пп. 3) п. 1

9.5.3. Снять высокое напряжение с ВЭУ-6, выключит питание приборов.

9.6. Вопросы и задания для самопроверки

9.6.1. В чем заключается явление внешнего фотоэффекта?

9.6.2. Сформулируйте основные законы фотоэффекта?

9.6.3. Запишите уравнения Эйнштейна для фотоэффекта?

9.6.4. Что такое спектральная характеристика фотокатода и как она зависит от частоты падающего света вблизи красной границы фотоэффекта?

9.6.5. Как влияет температура катода на величину фототока? Почему при $T \neq 0$ нельзя точно определить ν_0 непосредственно из измерения зависимости $i_\phi(\nu)$?

От каких факторов зависит величина работы выхода фотокатода?

Список литературы

1. Физика твердого тела: учеб. пособие для вузов / А.С. Василевский. – М.: Дрофа, 2010.
2. Введение в физику твердого тела. / Ч. Киттель. – М.: Наука, 1976.
3. Физика конденсированного состояния. / Ю.А. Байков, В.М. Кузнецов. – М.: Бином, 2011.
4. Физика твердого тела: Учеб. пособие. / Б.Е. Винтайкин. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2006.
5. Физика твердого тела для инженеров: Учеб. пособие. / В.А. Гуртов, Р.Н. Осауленко. – М.: Техносфера, 2007.
6. Физика твердого тела / П.В. Павлов, А.Ф. Хохлов. – М.: Высшая школа, 2000.
7. Электронные процессы в некристаллических веществах / Н. Мотт, Э.М. Дэвис. – М.: Мир, 1982.
8. Физика полупроводников / П.С. Киреев. – М.: Высшая школа, 1985.
9. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С.А. Альтшулер, Б.М. Козырев. – М.: Наука, 1972.
10. ЭПР-спектроскопия неупорядоченных твердых тел / Я.Г. Клява. – Рига: Зинатне, 1988.
11. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров / В.В. Антонов-Романовский. – М.: Наука, 1966.
12. Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах / А.С. Марфунин. – М.: Недра, 1975.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Градуировка измерительной шкалы спектрометра

Предполагается, что шкала развертки прибора I [дел] является линейной по магнитному полю H [Э], то есть H [Э] = $k I$ [дел], где k [Э/дел]- коэффициент пропорциональности. Тогда, зарегистрировав спектр эталона MgO:Mn^{2+} , характеризующегося присутствием шести линий сверхтонкой структуры, можно выразить g -фактор каждой из линий в виде:

$$g_1 = \frac{\nu h}{\beta k H_1} \text{ или } g_1 = \frac{\nu h}{\beta k I_1} \quad (\text{П.1})$$

$$g_2 = \frac{\nu h}{\beta k I_2} \quad (\text{П.2})$$

и так далее, а I_1 , I_2 , ...можно, в свою очередь, соотнести с положением x каждой линии (в мм) на развертке самописца с помощью коэффициента пропорциональности r [дел/мм]:

$$I_1 = r(x_{\text{нач}} + \Delta x_1), \quad (\text{П.3})$$

$$I_2 = r(x_{\text{нач}} + \Delta x_2), \quad (\text{П.4})$$

где $x_{\text{нач}}$ - координата первой линии в спектре, считая от нуля координат (т.е. от нуля магнитного поля), Δx_1 , Δx_2 , ...- расстояния от точки $x_{\text{нач}}$ до соответствующих линий спектра.

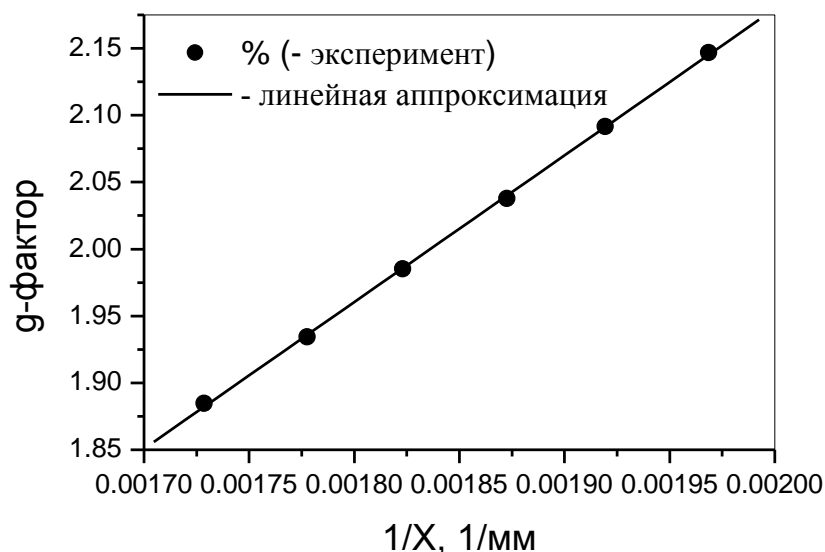


Рис. П.1. Аппроксимация экспериментальных точек зависимостью вида $g(x) = C / x$.

Коэффициент линейной (в обратных координатах по оси абсцисс) регрессии равен 0.9998.

Уравнения (П.1) - (П.4) позволяют определить положение первой линии в спектре (в мм):

$$x_{нач} = (g_2 \Delta x_2 - g_1 \Delta x_1) / (g_2 - g_1). \quad (\text{П.5})$$

Для повышения точности градуировки величина $x_{нач}$ определяется по всем парам линий, и полученные значения усредняются.

Аппроксимируя экспериментальные шесть точек (найденные по шести линиям спектра эталона), координаты которых равны $(x_{нач} + \Delta x_1)$, $(x_{нач} + \Delta x_2)$, ..., зависимостью вида $g(x) = C / x$ (рис. П.1), с учетом известного значения $x_{нач}$, находим значение константы C спектрометра. Согласно уравнениям типа (П.1) и (П.3) константа C равна

$$C = \frac{\nu h}{\beta k r}. \quad (\text{П.6})$$

Исключая известную для данной настройки прибора (на которой производится градуировка) величину r и подставляя в (6) значения постоянных h и β , получаем для спектрометра:

$$\nu / k = 1.7622 \cdot 10^8 [\text{Гц} / (\text{Э} / \text{дел})] \quad (\text{П.7})$$

Данное соотношение позволяет оценивать g -факторы спектроскопического расщепления сигналов, лежащих в любой области спектра, по уравнениям типа (П.1).

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Характеристики кристаллов для расчета их энергетического спектра фононов и ряда физических свойств

Таблица П.2.1.

Одноатомные кристаллы

Кристалл (тип кристаллической решетки)	Масса атома, 10^{-26} кг	Силовые постоянные взаимодействия соседних атомов)*, Н/м		Постоянная решетки a , Å [1]	Плотность, кг/м ³ [1]
		продольные волны	поперечные волны		
Li (ОЦК)	1,15	0,85 [100] 1,13 [111]		3,491	542
Na (ОЦК)	3,82			4,225	1013
K (ОЦК)	6,49			5,255	910
Rb (ОЦК)	14,19			5,585	1629
Cs (ОЦК)	22,06			6,045	1997
Ca (ОЦК)	6,66			5,580	1530
Sr (ОЦК)	14,54			6,08	2580
Ba (ОЦК)	22,8			5,02	3590
V (ОЦК)	8,46			3,03	6090
Nb (ОЦК)	15,42	23,8 [100] 31,66 [111]	4,09 [100] 5,44 [111]	3,30	8580
Ta (ОЦК)	30,04			3,30	16660
Cr (ОЦК)	8,63			2,88	7190
Mo (ОЦК)	15,93	63,5 [100] 84,5 [111]	18,01 [100] 23,96 [111]	3,15	10220
W (ОЦК)	90,52	82,01 [100] 109,1	25,18 [100] 33,48	3,16	19250

		[111]	[111]		
Ni (ГЦК)	9,74	21,09 [100] 42,19 [110]	6,89 [100] 13,77 [110]	3,52	8910
Pd (ГЦК)	17,67			3,89	12000
Pt (ГЦК)	32,28	33,04 [100] 66,09 [110]	5,88 [100] 11,75 [110]	3,92	21470
Cu (ГЦК)	10,60	17,66 [100] 35,33 [110]	14,99 [100] 29,99 [110]	3,61	8930
Ag (ГЦК)	17,90	13,87 [100] 27,74 [110]	2,71 [100] 5,41 [110]	4,09	10500
Au (ГЦК)	32,70	20,62 [100] 41,24 [110]	2,83 [100] 5,66 [110]	4,08	19280
Pb (ГЦК)	34,40	6,55 [100] 13,10 [110]	0,69 [100] 1,38 [110]	4,95	11340
Ne (ГЦК)	3,35			4,46	1510
Ar (ГЦК)	6,63			5,31	1770
Kr (ГЦК)	13,91			5,64	3090

* Силовые постоянные взаимодействия соседних атомов оценены с использованием значений скоростей распространения акустических колебаний в изотропной среде.

Таблица П.2.2

Кристаллы со структурой NaCl и CsCl с двумя атомами в примитивной ячейке

Кристалл	Масса атомов, 10^{-26} кг		Силовая постоянная я ?)*, Н/м	Постоянная решетки, 10^{-8} см [2]	Диэлектрическая проницаемость [1]	
	M_1	M_2			??	?
LiH	1,15	0,16	8,77	4,083	12,9	3,6
LiF	1,15	3,15	14,13	4,027	8,9	1,9
LiCl	1,15	5,88	6,21	5,140	12,0	2,7
LiBr	1,15	13,26	4,74	5,501	13,2	3,2
NaF	3,82	3,15	17,52	4,640	5,1	1,7
NaCl	3,82	5,88	11,15	5,040	5,9	2,25
NaBr	3,82	13,26	9,28	5,977	6,4	2,6
KF	6,49	3,15	13,73	5,347	5,5	1,5
KCl	6,49	5,88	11,23	6,293	4,8	2,1
KI	6,49	21,07	8,95	7,066	5,1	2,7
RbF	14,19	3,15	10,85	5,652	6,5	1,9
RbI	14,19	21,07	8,31	7,342	5,5	2,6
CsCl	22,06	5,88	2,89	4,123	7,2	2,6
CsI	22,06	21,07	7,76	4,566	5,6	3,0
AgCl	17,91	5,88	8,00	5,549	12,3	4,0
AgBr	17,91	13,26	8,56	5,775	13,1	4,6
MgO	4,03	2,66	45,06	4,213	9,8	2,95

*) Силовая постоянная взаимодействия атомов M_1 и M_2 оценена на основе экспериментальных значений ионно-плазменной частоты кристаллов.

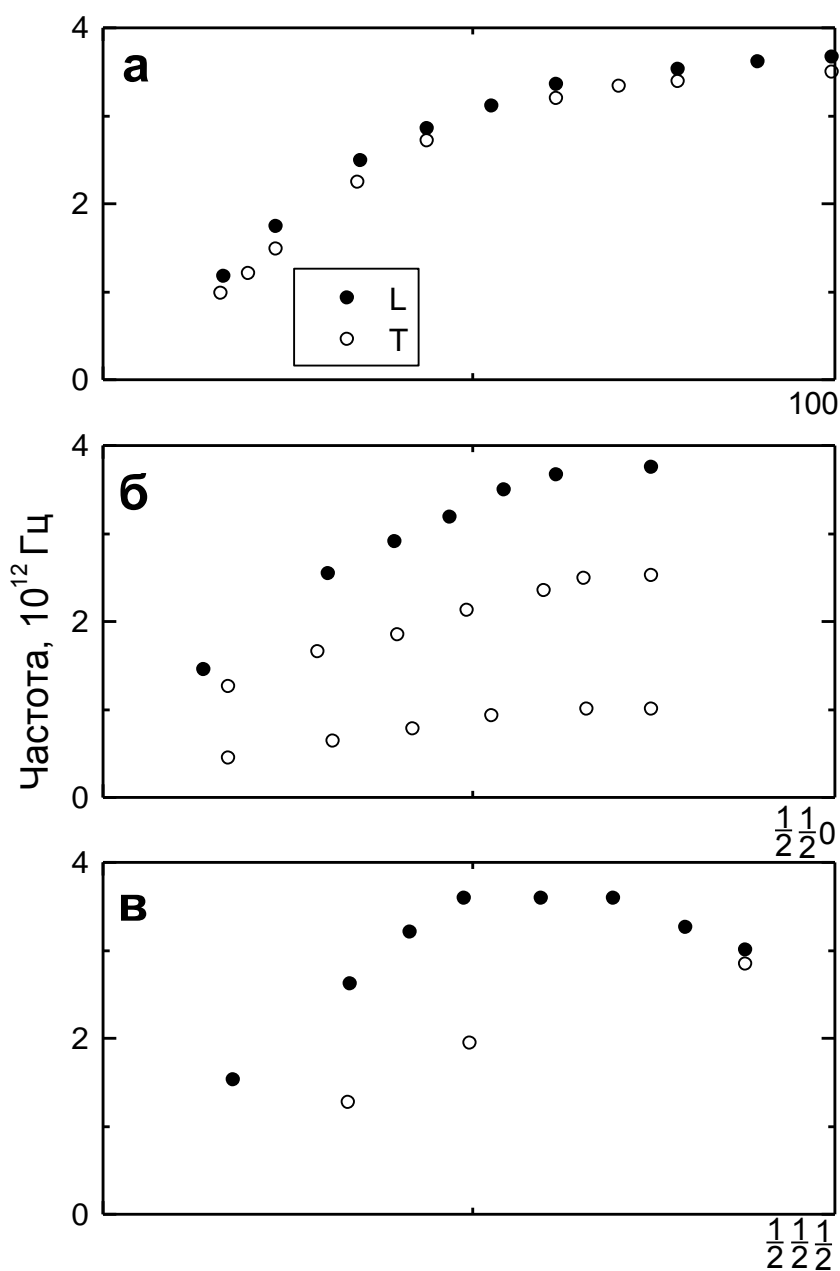


Рисунок П.3.1 – Дисперсионные кривые $\omega(k)$ кристалла Na в направлениях [100] (а), [110] (б) и [111] (в), полученные методом неупругого рассеяния нейтроном при 90 К: ● - продольная волна, ○ - поперечная волна

Справочные данные по физическим свойствам ряда
одно- и двухатомных кристаллов

Таблица П.4.1 – Одноатомные кристаллы. Скорость
распространения акустических колебаний и упругие постоянные

Кристалл (тип кристаллической решетки)	Скорости распространения акустических колебаний (в условиях изотропной среды), м/с [3]		Постоянные упругой жесткости, 10^{-8} Н/м ² [1]			Объемный модуль упругости, 10^{11} Н/м ²
	V _l	V _t	C ₁₁	C ₁₂	C ₄₄	
Li (ОЦК)	3000					0,116
Na (ОЦК)						0,068
K (ОЦК)			0,0370	0,0314	0,0188	0,032
Rb (ОЦК)						0,031
Cs (ОЦК)						0,020
Ca (ОЦК)						0,152
Sr (ОЦК)						0,116
Ba (ОЦК)						0,103
V (ОЦК)			2,280	1,187	0,426	1,619
Nb (ОЦК)	4100	1700				1,702
Ta (ОЦК)						2,000
Cr (ОЦК)						1,901
Mo (ОЦК)	6290	3350				2,725
W (ОЦК)	5180	2870	5,233	2,045	1,607	3,232
Ni (ГЦК)	5630	2960	2,508	1,500	1,235	1,860
Pd (ГЦК)			2,271	1,761	0,717	1,808
Pt (ГЦК)	3960	1670				2,783
Cu (ГЦК)	4660	2260	1,684	1,214	0,754	1,370
Ag (ГЦК)	3600	1590	1,240	0,937	0,461	1,007
Au (ГЦК)	3240	1200	1,923	1,631	0,420	1,732
Pb (ГЦК)	2160	700	0,495	0,423	0,149	0,430
Ne (ГЦК)						0,010
Kr (ГЦК)						0,018

Таблица П.4.2 – Двухатомные кристаллы

Кристалл	Частоты оптических колебаний при $k \rightarrow 0$ [1]	
	Поперечные колебания, $\omega_T, 10^{13}$ рад/с	Продольные колебания, $\omega_L, 10^{13}$ рад/с
LiH	11,0	21,0
LiF	5,8	12,0
LiCl	3,6	7,5
LiBr	3,0	6,1
NaF	4,5	7,8
NaCl	3,1	5,0
NaBr	2,5	3,9
KF	3,6	6,1
KCl	2,7	4,0
KI	1,9	2,6
RbF	2,9	5,4
RbI	1,4	1,9
CsCl	1,9	3,1
CsI	1,2	1,6
AgCl	1,9	3,4
AgBr	1,5	2,5
MgO	7,5	14,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Таблица П.5.1 – Пример расшифровки рентгенограмм образца $\alpha - Al_2O_3$

№ линии	Эксперимент				Справочные данные		
	2θ	θ	d	J	d	J	$h\ k\ l$
1	25,4	12,7	3,49	46	3,49	75	012
2	35,0	17,5	2,55	76	2,552	100	104
3	38,2	19,1	2,35	38	2,38	45	110
4	43,3	21,7	2,08	100	2,088	100	113
5	45,8	22,9	1,97	65	1,966	2	202
6	53,0	26,5	1,72	40	1,745	50	024

Таблица П.5.2 - Пример расшифровки рентгенограммы образца MgO

№ линии	Эксперимент				Справочные данные		
	2θ	θ	d	J	d	J	$h\ k\ l$
1	36,9	18,5	2,43	5	2,43	9	111
2	43,0	21,5	2,10	9	2,108	10	200
3	62,0	31,0	1,49	10	1,485	10	311

Значения $d_{\text{эксп}}$ и $J_{\text{эксп}}$ для линий отражения на дифрактограммах отражения образцов 1 и 2 удовлетворительно совпадают со справочными данными для $\alpha - Al_2O_3$ и MgO соответственно.

Определение периодов решетки по дифрактограммам

Основное преимущество дифрактометрической регистрации при определении периодов – возможность построить профиль распределения интенсивности линии по углу θ . Обычно профиль строят методом шагового сканирования с набором в каждой точке не менее 1000 квантов. Более точно величину межплоскостного расстояния можно найти по положению абсциссы центра тяжести пика (рис.7.5), которая определяется по формуле:

$$\theta_c = \frac{\sum_i J(\theta_i) \cdot \theta_i}{\sum_i J(\theta_i)}$$

За начало отсчета угла θ обычно принимают θ_l – угол, где линия переходит в фон (интенсивность в этой точке составляет менее 1% от максимальной).

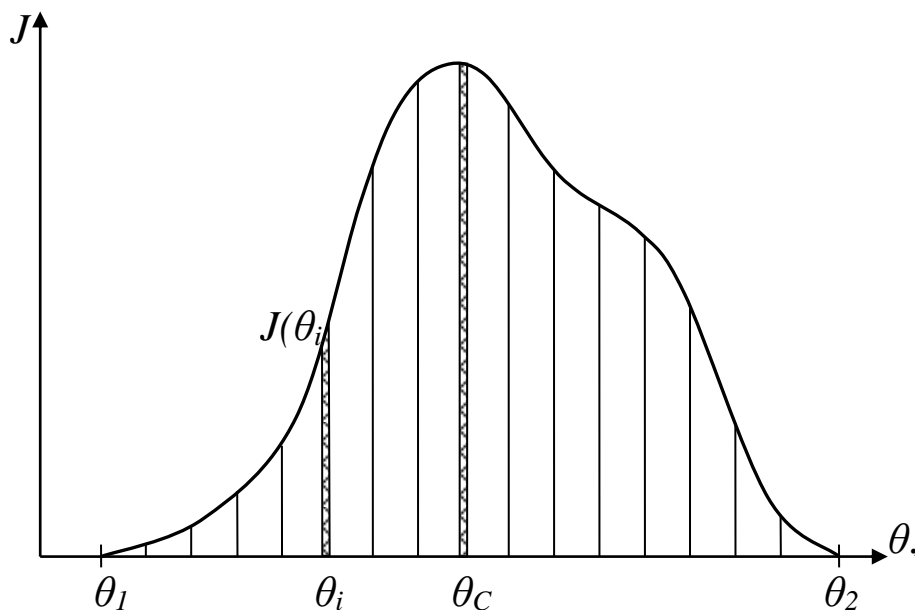


Рисунок 7.5 - к вычислению абсциссы центра тяжести профиля дифракционной линии.

Линеаризация зависимости $\sqrt{i_\phi} = f(\nu)$ по методу наименьших квадратов.

Для нахождения границы фотоэффекта необходимо представить спектральную характеристику образца в виде линейной зависимости $\sqrt{i_\phi}$ от частоты ν : $\sqrt{i_\phi} = a + b \cdot \nu$, линеаризуя экспериментальную зависимость по методу наименьших квадратов. Тогда красная граница фотоэффекта определяется по формуле:

$$\nu_0 = -\frac{a}{b}$$

Значения постоянных a и b уравнения прямой линии определяются из условия минимума среднего квадрата отклонения от нее опытных данных:

$$\delta^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [y_i - (a + bx_i)]^2$$

Найдя частные производные по параметрам a и b и приравняв их к нулю, можно выразить значения a и b в явном виде:

$$b = \frac{\sum xy - \frac{1}{n} \sum x \sum y}{\sum x^2 - \frac{1}{n} (\sum x)^2}; \quad a = \frac{1}{n} (\sum y - b \sum x).$$

Содержание отчета.

НАЗВАНИЕ И ЦЕЛЬ РАБОТЫ.

1. Описание экспериментальной установки.
2. Методика проведения измерений.
3. Таблица результатов измерений (ГОСТ 2.105-81).
4. Экспериментально снятые зависимости, представленные графически (ГОСТ 2.319-81).
5. Расчеты.
6. Анализ результатов измерений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ.

Учебное издание

Зацепин Анатолий Федорович
Бунтов Евгений Александрович

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА
ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ**

Редактор издательства –
Компьютерные верстка и дизайн
Е.А. Бунтов
Корректор –

ИД № от .

Подписано в печать	12.03.13	Формат 60х84/16
Бумага офсетная	Офсетная печать	Усл.печ.л. 7,21
Уч.-изд.л. 6,7	Тираж 100	Заказ Цена "С"

Издательство ФГАОУ УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19